



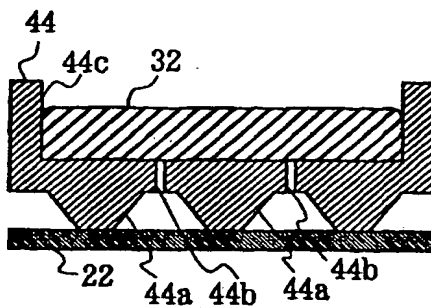
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

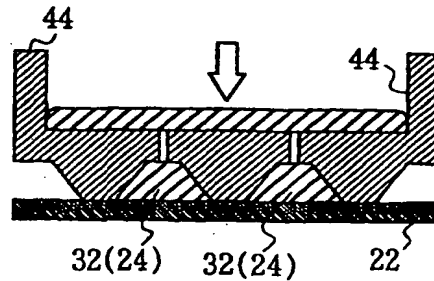
<p>(51) 国際特許分類6 H01M 8/00, 8/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/03446</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月20日(20.01.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03755</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月9日(09.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/195625 1998年7月10日(10.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO)[JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 Aichi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 野々山史男(NONUYAMA, Fumio)[JP/JP] 鈴木憲一(SUZUKI, Kenichi)[JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社 豊田中央研究所内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 上野 登(UENO, Noboru) 〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄三丁目21番23号 ケイエスイセヤビル8階 Aichi, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 BR, CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: SEPARATOR FOR FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(54)発明の名称 燃料電池用セパレータ及びその製造方法



(a)



(b)

(57) Abstract

A separator for a fuel cell, which can maintain low contact resistance for a long time of service in an oxidative vapor atmosphere. This separator (20) is provided by forming a large number of Sn or Sn-alloy projections (24) on the surface of a separator plate (22) opposed to electrodes (14, 16). Preferably, the projections (22) are formed of an Sn-Bi alloy or Sn-Bi alloy doped with Ag. The separator is manufactured by applying molten metal (32) of Sn or an Sn alloy on the separator plate (22), and pressing a die (34) with a large number of small holes (34a) against the molten metal (32) so that the molten metal (32) may enter the space defined by the plate (22) and the small holes (34a).

(57)要約

本発明は、酸化水蒸気雰囲気下での長期間使用にも安定した低接触抵抗を維持することができる燃料電池用セパレータを提供する。このセパレータ20は、電極14、16と対向するセパレータ基板22の表面に、Sn又はSn合金からなる多数の突起24を形成したものである。突起22としてはSn-Bi合金、又は、Sn-Bi合金にAgなどを添加したものが好適である。このセパレータは、セパレータ基板22上にSn又はSn合金からなる溶湯32を付着させ、多数の小孔34aを有する金型34を溶湯32に押し付け、基板22と小孔34aにより形成される空隙内に溶湯32を流入させることにより製造される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	モザンビーク	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MX	メキシコ	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア		マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

1

明細書

燃料電池用セパレータ及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、燃料電池用セパレータ及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、固体高分子型燃料電池の接触集電及びガス通路形成のために用いられる燃料電池用セパレータ及びその製造方法に関するものである。

背景技術

固体高分子型燃料電池は、電解質として固体高分子電解質膜（以下、単に「電解質膜」という）を用いる燃料電池である。この燃料電池は、出力密度が高いこと、構造が単純であること、動作温度が比較的低いこと、静粛性があること、等の特徴を有していることから、従来から宇宙開発用あるいは軍用の電源として用いられている。また、このような燃料電池は、水素を燃料として用いた場合には、本質的には窒素酸化物及び炭酸ガスを排出しないことから、近年では、自動車用の低公害動力源としても注目されているものである。

図24(a), (b)に、固体高分子型燃料電池の基本構造の一例を示す。図24(a), (b)に例示する固体高分子型燃料電池1は、絶縁性の樹脂材料からなるセパレータ枠18、18で固定された単電池セル10の両側にセパレータ20、20が配され、片側のセパレータ20

には、電池温度を制御するための水冷部 26 が一体化された基本構造を有する。

単電池セル 10 は、厚さ 50 ~ 200 μm の電解質膜 12 の両面に電
5 極 14、16 を接合したものである。電解質膜 12 としては、一般に、
ナフイオン（登録商標、デュポン社製）の商品名で知られるパーフルオ
ロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質膜が用いられる。

電極 14、16 には、一般に、白金等を担持させたカーボン粒子と、
10 パーフルオロスルホン酸ポリマーの溶液との混合物がカーボンペーパー
あるいはカーボクロスの片面に塗布される。そしてその混合物が塗布
された面を電解質膜 12 に圧着したものが膜－電極接合体

（Membrane-Electrode Assembly, MEA）として用いられる。そのため、電
極 14、16 は、白金等を担持させたカーボン粒子と電解質からなる多
15 孔質、かつ疎水性の触媒層（図示せず）と、カーボンペーパー等からな
る多孔質の拡散層（図示せず）の 2 層からなっている。

セパレータ 20 において、平板状のセパレータ基板 22 には電解質膜
12 の両面に接合された電極 14、16 に反応ガスを供給できるよう、
20 電極 14、16 との対向面に多数の孤立した突起あるいは連なった突起
24、24…（以下、単に「突起」という）が形成されている。この突
起 24 により、ガス通路 27 が形成される。セパレータ 20、20 は、
電極 14、16 との接触部、例えば突起 24 の上面に形成される接触部
によって単電池セル 10 で発電された電気を集め、外部に取り出す。さ
25 らに、燃料ガスと酸化剤ガスの混合を防止する役割もある。従って、セ
パレータ 20、20 には、ガス不透過性かつ導電性を有する材料が用い

られる。

そして、図 24 (a) に示す基本構造を多数積層して所定の圧力で締め付け、電極 14、16 とセパレータ 20、20 の表面に設けられた突起 24、24…とを接触させることにより、1 つの固体高分子型燃料電池 1 が構成される。

このような構造を有する固体高分子型燃料電池では、その両端に負荷を接続した状態で、電極 14 (燃料極) 側に改質ガス等の水素を含む燃料ガスを流し、電極 16 (空気極) 側に空気等の酸素を含む酸化剤ガスを流すと、供給ガスが拡散層を通過して、触媒層に達する。そして、燃料極 14 側の触媒層で発生した水素イオンが電解質膜 12 中の電解質基を介して空気極 16 側に移動し、空気極 16 側の触媒層において酸素と反応して水が生成される。このとき発生した電気は、電極 14、16 と接触している突起 24、24…に集められ、固体高分子型燃料電池 1 の両端に配したセパレータ 20、20 を介して外部に取り出されるようになっている。

固体高分子型燃料電池に用いられる電解質膜 12 は、導電性を発現するには水を必要とするので、通常、電極 14、16 に供給される反応ガスは、加湿されている。また、固体高分子型燃料電池の動作温度は、80～90℃である。従って、固体高分子型燃料電池に用いられるセパレータ 20、20 は、ガス不透過性かつ導電性に優れているのみならず、酸化水蒸気雰囲気下でも安定した低接触抵抗を維持できるものであることが必要とされる。

そのため、燃料電池用セパレータには、一般に、緻密カーボングラファイトからなる薄板に機械加工により突起を形成したものが一般に用いられている。また、特開平4-95354号公報には、緻密なカーボン板の表面に、金、タンタル、タングステン、モリブデン等を蒸着することにより、カーボン基質電極との接触抵抗を低減したセパレータが開示されている。

また、金属製のセパレータも提案されている。耐食性あるいは電気伝導性の観点から、ステンレス鋼、Ti、Cu、Al等のセパレータ材料が用いられている。さらに、特開平8-222237号公報には、緻密カーボングラファイトをコーティングしたステンレス鋼、冷間圧延材、Al等の薄板にエンボス加工ないしディンプル加工を施すことにより、薄板の表裏面に数mm間隔で多数の突起を形成したセパレータが開示されている。

緻密カーボングラファイトは、集電性能が高く、酸化水蒸気雰囲気下でも安定なため、セパレータ材料として優れている。しかしながら、緻密カーボングラファイトは、材料自体が高価であり、非常に脆く、展伸性に欠けるという欠点がある。そのため、機械加工により緻密カーボングラファイトからなる薄板の表面に突起を形成しようとする場合、切削加工により、突起部分を削り出すしか方法がなく、量産が困難であるという問題があった。

これに対し、金属材料は、緻密カーボングラファイトに比較して、展伸性に優れていることから、プレス成形等の塑性加工により、容易に突起を形成することができる。

しかしながら、薄板をプレス成形することにより表面に多数の突起を形成するには、高精度な金型を必要とし、金型費用の増大を招く。しかも、プレス成形により突起を形成した場合には、突起の側壁部分の板厚が減少するため、微小亀裂が発生することもある。

さらに、ステンレス鋼、冷間圧延材、Al等の安価な金属をセパレータ材として用いると、酸化水蒸気雰囲気中に曝された時に、金属セパレータの表面に酸化皮膜が生成し、電極とセパレータとの接触抵抗が増大する。そのため、固体高分子型燃料電池の内部抵抗が増大し、発電効率が低下するという問題がある。

この問題を解決するために、特開平8-222237号公報に開示されているように、金属製のセパレータの表面に、含浸、溶射、電着、スパッタリング等の手段を用いて緻密カーボングラファイトをコーティングすることも考えられる。しかしこの方法では、コーティングの気密性、密着性が不十分であり、信頼性に欠けるという問題がある。また、コーティング処理を要するために、材料コストが増大するという問題がある。

本発明の目的は、安価で、量産性に優れ、反応ガスの漏出の危険性が少なく、しかも酸化水蒸気雰囲気下で長期間使用した場合であっても、低接触抵抗を維持することが可能な燃料電池用セパレータを提供することにある。

また本発明の別の目的は、電池の作動温度が80℃以上にも及ぶような使用環境（例えば、自動車の駆動源などに用いられる場合）において

も高いクリープ強度を維持し、電極のカーボクロスとの接触圧力の低下による電池性能の低下もなく、またガスシール部のシール圧力の低下によるガス漏れなども生じさせない燃料電池用セパレータを提供することにある。

発明の開示

上記課題を解決するために本発明は、固体高分子電解質の片面に形成される燃料極、あるいは反対面に形成される空気極と対向して設けられる燃料電池用セパレータであって、セパレータ基板のこれら電極との対向面に接触集電およびガス流路形成のために設けられる接触部が、Sn又はSn合金材料からなることを要旨とするものである。

上記構成を有する本発明に係る燃料電池用セパレータによれば、燃料極面に燃料ガスが流れ、空気極面に酸化剤ガスが流れることにより、燃料極および空気極間に固体高分子電解質を通じて電気化学反応が生じ、これにより発生した電気がセパレータ基板に形成される接触部を介して集められ、外部に取り出される。本発明のセパレータは、接触部がSn又はSn合金材料により構成されているので、電気伝導性及び耐食性に優れている。しかも、Sn酸化物は導電性を有しているので、酸化水蒸気雰囲気下で長期間使用した場合であっても、セパレータの安定した低接触抵抗が維持される。

この場合、Sn合金材料としては、例えば、耐食性、耐熱性等を考慮して、Sn-Ni合金、Sn-Fe合金、Sn-Ti合金、Sn-Bi合金、Sn-Ag合金、Sn-Sb合金、Sn-Zn合金、Sn-In

合金等が挙げられる。さらに、SnにNi, Fe, Ti, Bi, In, Ag, Sb及びZnからなる群から選ばれた少なくとも2種以上の元素を添加したものでよい。特に、Sn-Bi合金材料が電極面における接触抵抗の経時変化が少なく、好適なものとして挙げられる。

5

セバレータ基板の表面に形成される接触部が、Sn-Bi合金にAgを添加した材料により形成されているとさらに好ましい。この場合、燃料電池の作動温度が80℃以上にも及ぶような高温の使用環境においても高いクリープ強度が維持され、電極面での接触圧力の低下が生じることなく、良好な電池性能が維持される。また、ガスシール部のシール圧力の低下によるガス漏れも回避される。

10

この場合に前記Sn系合金材料を構成するSn-Bi合金のBi量は、3～20重量%であることが望ましく、また、Sn-Bi合金に添加されるAgの添加量は、0.5～5重量%であることが望ましい。Bi量が、3重量%以下であると電極面での接触抵抗の経時変化を十分に抑制することができない。またBi量を20重量%以上としても増量による効果の向上は認められない。さらにAgの添加量についても0.5重量%以下であれば高温(60℃以上)でのクリープ強度を維持するという効果に乏しく、また5重量%以上添加してもその増量による効果は認められない。

15

20

Sn-Bi合金にAgを添加することにより高温でのクリープ強度が維持される理由としては、Snマトリックス中にBiだけでなく、Ag, Snのような金属間化合物が分散しているためではないかと考えられる。したがってAgに代わる材料として、電気伝導性及び耐食性に優れ、

25

かつ Sn と金属間化合物を作るものであれば、Cu、Al、Sb など
十分に適用可能と考えられる。

また、前記した Sn-Ag 合金の場合、Ag の含有量は 0.5 ～ 5 重
5 量%程度が望ましく、Sn-Sb 合金の場合、Sb の含有量は 2 ～ 10
重量%が望ましく、Sn-In 合金の場合、In の含有量は、0.1 ～
2 重量%が望ましい。さらに Sn-Zn 合金の場合は、Zn の添加量が
15% ～ 25% 程度であることが望ましい。

10 一方、本発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法は、固体高分子
電解質の片面に形成される燃料極、あるいは反対面に形成される空気極
と対向して設けられる燃料電池用セパレータの製造方法であって、セパ
レータ基板のこれら電極との対向面に接触集電及びガス流路形成のため
15 に設けられる接触部を Sn 又は Sn 系合金材料から金型成形により形成
することを要旨とするものである。

金型成形によるガス通路の形成方法としては、各種の方法が挙げられ
る。例えば、セパレータ基板の表面に熔融 Sn 合金を流しておいて、そ
の上から金型で押圧し、ガス通路壁を形成する方法、あるいは、金型の
20 表面に熔融 Sn 合金を流しておいて、その上からセパレータ基板で押圧
し、ガス通路壁を形成する方法、あるいは、セパレータ基板の平面に予
めガス通路壁形成用の金型を押し当てておき、その金型に設けられる溶
融金属注入孔より、熔融金属をセパレータ基板の表面に流し込むという
方法などが好適な方法として挙げられる。

25

本発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法によれば、セパレータ

基板の表面に、Sn又はSn合金材料の金型成形により燃料ガス通路、及び／もしくは酸化剤ガス通路、及び／又は電極との接触部を1度に、しかも簡便に形成することができる。また、機械加工に比して歩留まりが高く、加工時間も短く、しかも使用する金型にはプレス成形ほどの金
5 型精度は要求されないので、燃料電池用セパレータを低コストで生産することができ、大量生産も容易化される。

さらに、得られた通路同士を仕切っている壁は、その内部が中実になっているので、薄板をプレス成形することにより得られる金属製のセパ
10 レータと異なり、反応ガスの漏出の危険性がない。

また本発明に係る燃料電池用セパレータの別の製造方法としては、セパレータ基板の電極との対向面に形成される接触部の表面に、Sn又はSn系合金材料による被覆層をメッキ処理などにより形成するものであ
15 ってもよい。例えば、セパレータ基板表面の突起部にSn-Bi合金の被覆層を形成しようとするれば、Sn-Bi合金を溶融メッキ、電気メッキ等により形成すればよい。ただし、電気メッキの場合、メッキ層を再溶融（リフロー）して、多孔質な層を緻密化しなければならない。なぜなら、多孔質なままでは電気稼働中に水蒸気の浸透により下地の酸化が
20 促進され、接触抵抗が増大するためである。また、SnメッキとBiメッキを順に行い、その後再溶融して、緻密化と合金化を同時に行ってもよい。この時、SnメッキとBiメッキの順番は、問題にならない。

図面の簡単な説明

25

図1は、本発明の一実施形態に係る燃料電池用セパレータの外観斜視

図である。

図2(a)～(d)は、図1に示される燃料電池用セパレータのセパレータ基板の表面に形成される突起の各種実施形態を示した図である。

5 図3は、本発明の他の実施形態に係る燃料電池用セパレータの外観斜視図である。

図4は、本発明の更に他の実施形態に係る燃料電池用セパレータの断面図である。

図5は、本発明の更に他の実施形態に係る燃料電池用セパレータの外観斜視図である。

10 図6(a)～(d)は、本発明に係る燃料電池用セパレータの第1の製造方法を示す工程図である。

図7(a)及び(b)は、図6(a)～(d)に示す製造方法に用いられる金型の一例を示す断面図である。

15 図8(a)及び(b)は、本発明に係る燃料電池用セパレータの第2の製造方法を示す工程図である。

図9(a)及び(b)は、本発明に係る燃料電池用セパレータの第3の製造方法を示す工程図である。

図10(a)及び(b)は、本発明に係る燃料電池用セパレータの第4の製造方法を示す工程図である。

20 図11は、本発明に係る燃料電池用セパレータの第5の製造方法を示す工程図である。

図12は、本発明に係る燃料電池用セパレータの第6の製造方法を示す工程図である。

25 図13は、各種セパレータ材料の接触抵抗を測定するための装置の概略構成図である。

図14は、各種Snメッキ材、Niメッキ材、Snクラッド材、純S

n板、及びカーボン板の水蒸気暴露試験前後の接触抵抗を示す図である。

図15は、Sn-Bi合金メッキ材、純Sn板、及びカーボン板の水蒸気暴露試験前後の接触抵抗を示す図である。

図16は、Sn-Bi合金のBi含有量と硬度との関係を示す図である。

図17は、Sn-10%Bi合金メッキ材、純Sn板、SUS316L、SUS304、及びカーボン板の水蒸気暴露試験前後の接触抵抗を示す図である。

図18は、Sn-10%Bi合金からなる突起を有するセパレータを用いた燃料電池、及び緻密カーボングラファイト製のセパレータを用いた燃料電池の電池特性を示す図である。

図19は、Sn-10%Bi合金材料の硬さ測定結果を示した図である。

図20は、図19と同じ材料の80℃における高温クリープ特性の結果を示した図である。

図21は、図19と同じ材料の60℃の水蒸気暴露試験におけるセパレータと電極面との接触抵抗の値を示した図である。

図22は、図19と同じ材料の100℃の水蒸気暴露試験における接触抵抗の経時的変化を示した図である。

図23は、図19と同じ材料による燃料電池の電池特性を示した図である。

図24(a)は、固体高分子型燃料電池の基本構造の一例を示す断面図であり、図24(b)は、図24(a)に示した基本構造の分解断面図である。

図25は、Ni-Pメッキ材、プレス成形材、Sn電気メッキ+Bi電気メッキ後再溶融材、Sn電気メッキ+Bi電気メッキ後再溶融材、

Sn-10%B i 合金電気メッキ後再溶融材、Sn-10%B i 合金電気メッキ材、Sn-10%B i 合金溶融メッキ材の水蒸気暴露試験前後の接触抵抗を示す図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。本発明に係る燃料電池用セパレータは、平板状のセパレータ基板（以下、単に「基板」という）と、基板上に形成された多数の突起とからなっている。
10 基板は、耐食性に優れた金属材料からなるものであればよく、その材質については、特に限定されるものではない。具体的には、ステンレス鋼、Ti、Cu、Al、及びこれらの合金が一例として挙げられる。

また、基板上に形成される突起には、Sn又はSn合金が用いられる。
15 この実施例では、具体的には、純Snの他、Sn-3%B i 合金、Sn-10%B i 合金が用いられている。また、Sn-10%B i 合金については、さらにAgを0.5重量%添加したもの（Sn-10Bi-0.5Ag）、1重量%添加したもの（Sn-10Bi-1Ag）、及び2重量%添加したもの（Sn-10Bi-2Ag）の3種類を加えた。

20 Sn-B i 系合金は、他のSn合金に比して、酸化水蒸気雰囲気下で長時間使用した場合であっても接触抵抗の経時変化が少ないので、突起を構成する材料として好適である。また、Sn-B i 合金にAgを添加することにより、Snマトリックス中にBiだけでなく、Ag₃Snのような金属間化合物が分散状態で存在することとなり、そのためと思われるが、燃料電池の作動温度が80℃を越えても高いクリープ強度が維持

されるものである。

さらに、突起は、Sn又はSn合金により一体的に形成されていればよく、その形状については、特に限定されるものではない。例えば、円柱状、角柱状、円錐台形状、半球状等の孤立した突起でもよく、あるいは、連なった突起を平行に配設した、いわゆるリブ状であってもよい。さらに、突起の先端は、半球状（膨出状）でもよく、あるいは平坦であってもよい。

例えば、図1に示されるセパレータ20aは、セパレータ基板22上に円錐台形状の孤立した突起24a, 24a, ……が、一定の間隔（ピッチ）を置いて縦横に千鳥状（互い違い）に配設されている。このセパレータ20aを既述の電極14（又は16）と向かい合わせに重ね合わせた時には、各突起24a, 24a…間にガス流路27aが形成されることになる。

この図1に示されるセパレータ20aの表面に形成される突起24a, 24a…に代えて、図2（a）に示される円柱状の突起24b、図2（b）に示される角柱状の突起24c、図2（c）に示される半球状の突起24d、図2（d）に示されるように円柱部分の先端が半球状あるいは膨出状に盛り上がった突起24e等を適用することもできる。

さらに、図3に示されるセパレータ20bは、セパレータ基板22上にリブ状の突起24f, 24f…が並設されたもので、このセパレータ20bの場合も、各突起24f, 24f…間にガス流路27bが形成されることになる。

但し、電池反応による生成水がセパレータ内で滞留するのを防止し、生成水を効率よく排出するためには、連なった突起状とするよりも、むしろ孤立した多数の突起を所定の間隔で設けるようにする方が望ましい。

5 また、接触集電を効率よく行うためには、突起の先端は平坦であることが望ましい。

なお、突起の断面積、高さ、あるいは基板面に設ける突起の数、配列、間隔等は、電極への反応ガスの供給効率、集電効率、排水効率等を考慮
10 して、電池性能が最も高くなるように設計すればよい。例えば、突起が円柱状あるいは角柱状をしておれば、その径寸法や1辺の長さは、1 mm ~ 2 mmの範囲であることが望ましい。また各突起の間隔は、0.5 mm ~ 1.5 mmの範囲にあることが望ましい。さらに突起上面の面積率（突起上面の電極との接触面積の和／その突起が形成される側のセパ
15 レータ基板の平面積）は、25% ~ 50%の範囲にあることが望ましい。その場合に、各突起の高さは、0.2 mm ~ 1.0 mmの範囲が望ましく、特に0.5 mm前後とするのがよい。そしてさらに、突起の配列状態としては、前述の図1に示されるように、好適には千鳥状（互い違
20 い）に配列するのが、反応ガスの供給効率、集電効率等の面でよい。

また、セパレータ基板表面に形成される突起については、突起のみをSn又はSn合金で構成し、基板には他の材質を用いてもよいが、基板と突起の双方をSnあるいはSn合金で一体的に形成してもよい。

25 〔 また、特にSn-Bi系合金を用いる場合には、上述したように、突起全体をSn-Bi系合金で構成してもよいが、例えば、図4に別のセ

パレータ 20 c の断面構成が示されるように、セパレータ基板 22 の表面に、他の材質、例えば、Cu や Al 材料により、突起 24 g, 24 g …を形成し、その突起 24 g, 24 g …の少なくとも電極と接する先端部分を Sn-Bi 系合金で被覆し、Sn-Bi 系合金の被覆層 25, 25 …を形成してもよい。あるいは、図 5 に示されるように、電極 14 (又は 16) 側にガス通路 27 形成のための突起 15, 15 …や溝等を設け、セパレータ 20 d を平板状とし、セパレータの表面の内、少なくとも電極と接触する面を Sn-Bi 系合金で被覆し、Sn-Bi 系合金の被覆部 25 a, 25 a …を形成しても良い。」

次に、本発明に係る燃料電池用セパレータの作用について説明する。本発明に係る燃料電池用セパレータは、基板上に形成された多数の突起全体が Sn 又は Sn 合金で構成され、突起内部が中空になっている。そのため、薄板をプレス成形することにより突起を形成した金属製のセパレータと異なり、薄肉化した部分が生じることはなく、反応ガスの漏出の危険性がない。

また、燃料電池用セパレータがステンレス鋼、Cu、Al 等の金属材料のみからなる場合、燃料電池の運転時には、電極との接触部は高温の水蒸気が形成する酸化雰囲気中にさらされるため、電極と接触する部分に酸化膜が形成される。そのため、セパレータと電極との接触抵抗が増加し、集電効率が低下する。

これに対し、Sn 及び Sn を含有する合金は、それ自体電気伝導性及び耐食性に優れている。そのため、燃料電池用セパレータの内、少なくとも電極と接触する突起部分を Sn 又は Sn 合金で構成すると、電極と

の接触抵抗は緻密カーボングラファイトと同程度の低い値を示す。また、Snの酸化物は導電性を有するので、酸化水蒸気雰囲気下で長期間使用した場合であっても、接触抵抗の経時変化が少なく、高い集電効率を維持することができる。

5

次に、本発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法について説明する。本発明に係る燃料電池用セパレータは、種々の方法により製造可能であり、例えば、従来のようにプレス成形によっても製造できる。しかし、自動車用燃料電池等に適用する場合には、低コストで大量生産が可能な加工方法であることが望ましい。特に、基板と小孔を有する金型を密着させ、基板と小孔により形成される空隙内に溶融したSn又はSn合金を流入させることにより突起を形成する方法が好適である。具体的には、以下のようにして製造することができる。

10

図6(a)、(b)、(c)及び(d)は、本発明に係る燃料電池用セパレータの第1の製造方法の工程図を示したものである。まず、図6(a)に示すように、基板22を加熱し、基板22の上面にSn又はSn合金からなる溶湯32を付着させる。また、基板22の上方には、ストレータ状の貫通孔34a、34a…を多数設けた金型34を待機させる。なお、基板22とSn又はSn合金との濡れ性が悪い場合には、予め基板22表面の濡れ性を改善する処理（例えば、Niコーティング等）を施しておく和良好的。また、金型34には、Sn又はSn合金に対して濡れない材料（例えばステンレス鋼等）、あるいは濡れないような処理を施した材料を用いると良い。

20

25

次いで、金型34を、基板22上のSn又はSn合金溶湯32に押し

つける。金型 3 4 を基板 2 2 上の溶湯 3 2 に密着させると、基板 2 2 上の溶湯 3 2 は、金型 3 4 に形成された貫通孔 3 4 a、3 4 a…内に流入し、貫通孔 3 4 a、3 4 a…内に S n 又は S n 合金溶湯が半球状に盛り上がり突起 2 4、2 4…が形成される。この状態を示したのが、図 6 (b) である。

突起 2 4、2 4…が凝固した後、金型 3 4 を取り外すと、表面に突起 2 4、2 4…が形成された基板 2 2 が得られる。この状態を示したのが図 6 (c) である。そして、突起 2 4、2 4…の先端をプレス成形あるいは機械加工により平坦化すれば、図 6 (d) に示すような燃料電池用セパレータ 2 0 が完成する。

なお、上述した第 1 の製造方法の場合、図 7 (a) に示すように、抜き勾配を付けた貫通孔 4 0 a、4 0 a…を設けた金型 4 0 を用いてもよい。あるいは、図 7 (b) に示すように、抜き勾配を付けた密閉穴 4 2 a、4 2 a…を設けた金型 4 2 を用いてもよい。この場合、密閉穴 4 2 a、4 2 a…への溶湯の流入が円滑に行われるよう、密閉穴 4 2 a、4 2 a…の底面に、ガス抜き用の微小穴 4 2 b、4 2 b…を設けるようにするとよい。

次に、本発明に係る燃料電池用セパレータの第 2 の製造方法について説明する。第 2 の製造方法は、基板 2 2 を加熱する代わりに金型を加熱する点を除けば、第 1 の製造方法と同様の手順により燃料電池用セパレータ 2 0 の製造が行われるものである。

すなわち、図 8 (a) に示すように、固体の S n 又は S n 合金 3 2 a

を付着させた基板 2 2 の上方に、図 7 (b) に示す抜き勾配を設けた密閉穴 4 2 a、4 2 a を備えた金型 4 2 を配置し、金型 4 2 を加熱して基板 2 2 上の固体の Sn 又は Sn 合金 3 2 a に密着させる。

5 加熱された金型 4 2 が固体の Sn 又は Sn 合金 3 2 a に密着すると、金型 4 2 の熱で Sn 又は Sn 合金 3 2 a が溶融し、溶湯 3 2 となる。そして、金型 4 2 をさらに基板 2 2 に向かって押し付ければ、図 8 (b) に示すように、基板 2 2 と金型 4 2 が密着し、基板 2 2 と密閉穴 4 2 a、4 2 a …で形成される空隙に溶湯 3 2 が充填される。

10 この後、溶湯 3 2 を凝固させ、金型 4 2 を取り外し、基板 2 2 上に形成された突起 2 4 の先端を平坦化すれば燃料電池用セパレータ 2 0 が得られる点は、第 1 の製造方法と同様である。また、密閉穴 4 2 a、4 2 a …を備えた金型 4 2 に代えて、図 7 (a) に示す抜き勾配を付けた多数の貫通穴 4 0 a、4 0 a を備えた金型 4 0、あるいは図 6 に示す抜き勾配のない貫通穴 3 4 a、3 4 a …を備えた金型 3 4 を用いてもよい。

20 次に、本発明に係る燃料電池用セパレータの第 3 の製造方法について説明する。まず、図 7 (b) に示すような抜き勾配を設けた密閉穴 4 2 a、4 2 a …を有する金型 4 2 を上向きに配置し、金型 4 2 の上面に Sn 又は Sn 合金を載せて加熱すると、Sn 又は Sn 合金が溶融して溶湯 3 2 となり、溶湯 3 2 の一部が密閉穴 4 2 a、4 2 a …内に充填される。この状態を示したのが図 9 (a) である。

25 次いで、金型 4 2 の上方から基板 2 2 を押しつけると、金型 4 2 と基板 2 2 が密着して余分な溶湯 3 2 が排除されると共に、密閉穴 4 2 a、

4 2 a…内に溶湯 3 2 が圧入され、さらに圧入された溶湯 3 2 の表面が
基板 2 2 に押しつけられる。この状態を示したのが図 9 (b) である。
この後、溶湯 3 2 を凝固させ、金型 4 2 を取り外し、基板 2 2 上に形成
された突起 2 4 の先端を平坦化すれば燃料電池用セパレータ 2 0 が得ら
れる点は、第 1 の製造方法と同様である。

次に、本発明に係る燃料電池用セパレータの第 4 の製造方法について
説明する。第 4 の製造方法で用いられる金型 4 4 は、図 1 0 (a) に示
すように、その先端には抜き勾配を設けた密閉穴 4 4 a、4 4 a が備え
られる。金型 4 4 の内部には Sn 又は Sn 合金からなる溶湯 3 2 を貯留
する貯留槽 4 4 c が備えられると共に、密閉穴 4 4 a、4 4 a…と貯留
槽 4 4 c とは、連通孔 4 4 b、4 4 b…で連結されているものである。

そして、図 1 0 (a) に示すように、貯留槽 4 4 c に溶湯 3 2 を充填
した状態で、金型 4 4 の先端を基板 2 2 に密着させ、次いで貯留槽 4 4
c 内の溶湯 3 2 を加圧することにより、基板 2 2 と密閉穴 4 4 a、4 4
a…で形成される空隙内に、溶湯 3 2 を圧入すればよい。この状態を示
したのが、図 1 0 (b) である。この後、溶湯 3 2 を凝固させ、金型 4
4 を取り外し、基板 2 2 上に形成された突起 2 4 の先端を平坦化すれば
燃料電池用セパレータ 2 0 が得られる点は、第 1 の製造方法と同様であ
る。

次に、本発明に係る燃料電池用セパレータの第 5 の製造方法について
説明する。第 5 の製造方法で用いられる金型 4 0 は、図 7 (a) に示す
金型 4 0 と同一の構成を有し、抜き勾配を設けた多数の貫通穴 4 0 a、
4 0 a…を有するものである。また、第 5 の製造方法では、溶湯 3 2 を

注入するための注入型 4 6 が用いられる。注入型 4 6 は、金型 4 0 と接する面で開口している貯留槽 4 6 a が設けられ、溶湯 3 2 を貯留できるようになっている。

そして、図 1 1 に示すように、縦向きに配置した基板 2 2 と金型 4 0 とを密着させると共に、注入型 4 6 に設けられた貯留槽 4 6 a の開口部を金型 4 0 の背面に密着させ、貯留槽 4 6 a 内に溶湯 3 2 を充填する。次いで、金型 4 0 の背面に沿って注入型 4 6 を図 1 0 の矢印 A 方向にスライドさせると、溶湯 3 2 が貯留槽 4 6 a から貫通穴 4 0 a、4 0 a…内に順次充填される。

この後、溶湯 3 2 を凝固させ、金型 4 0 を取り外し、基板 2 2 上に形成された突起 2 4 の先端を平坦化すれば燃料電池用セパレータ 2 0 が得られる点は、第 1 の製造方法と同様である。また、抜き勾配を付けた多数の貫通穴 4 0 a、4 0 a を備えた金型 4 0 の代わりに、図 6 に示す抜き勾配のない貫通穴 3 4 a、3 4 a…を備えた金型 3 4 を用いてもよい。

次に、本発明に係る燃料電池用セパレータの第 6 の製造方法について説明する。第 6 の製造方法では、図 7 (b) に示す抜き勾配を付けた密閉穴 4 2 a、4 2 a…を有する 2 つの金型 4 2 を用いて、基板 2 2 の両面に突起 2 4 を形成する方法である。

すなわち、基板 2 2 を垂直方向に配置し、金型 4 2、4 2 の下端のみを基板 2 2 と密着させ、基板 2 2 を 2 つの金型 4 2、4 2 の下端で支える。そして、図 1 2 (a) に示すように、基板 2 2 と金型 4 2、4 2 で形成される V 字型の空間内に溶湯 3 2 を充填する。次いで、図 1 2 (b)

に示すように、2つの金型42、42の上方を閉じるようにして基板22に密着させれば、基板22と密閉穴42a、42a…で形成される空隙内に、溶湯32が充填される。この後、溶湯32を凝固させ、金型42を取り外した後、基板22上に形成された突起24の先端を平坦化すれば燃料電池用セパレータ20が得られる点は、第1の製造方法と同様である。

また、第2の製造方法、第4の製造方法、第5の製造方法でも、基板22の両面に突起24を形成することができる。第2の製造方法では、
10 基板22の両面に固体Sn又はSn合金32aを密着させ、基板22の両面に金型42を配置し、片面の場合と同様の手順で突起24を形成する。第4の製造方法では、基板22の両面に金型44を配置し、第5の製造方法では、基板22の両面に金型40及び注入型46を配置し、片面の場合と同様の手順で突起24を形成する。

15 以上のように、基板と、貫通孔、密閉孔等の小孔を有する金型とを密着させ、基板と小孔で構成される空隙内にSn又はSn合金溶湯を流入させる方法によれば、基板上にSn又はSn合金からなる多数の突起を1度に、また簡便に形成することができる。また、機械加工により突起
20 を形成する方法と比較して、歩留まりが高く、加工時間が短いので、低コストで生産することができ、大量生産も可能である。

さらに、突起全体がSn又はSn合金で形成されるため、接触集電に必要な突起上面の平坦度をプレス成形あるいは機械加工により簡単に確保
25 することができる。さらに、突起の形成に用いる金型は、プレス成型用の金型ほどの精度は要求されないので、金型費用がかからないという

利点がある。

5 なお、基板上に中実の突起を形成する方法は、上記のような方法に限定されるものではなく、他の方法を用いてもよい。例えば、表面に所定の厚さのSnもしくはSn合金層を形成した基板、又はSnもしくはSn合金からなる基板を用い、鍛造（圧印）加工により基板上に突起を形成してもよい。あるいは、Sn又はSn合金からなる粉末をペレット状に成形し、基板上に載せて焼結させることにより突起を形成しても良い。

10 また、小孔を有するマスクで基板表面を覆い、溶射、電気鋳造加工等の手段を用いて小孔から露出している基板表面にSn又はSn合金からなる被膜を厚く成膜することにより、突起を形成しても良い。あるいは、Sn又はSn合金からなるピンを予め作製し、そのピンを、溶着、はんだ付け、かしめ加工等の手段により、基板上に固定して、突起としても
15 良い。

 また本発明の燃料電池用セパレータの別の製造方法としてメッキ処理（例えば、電気メッキ）に依ることもできる。例えば、前述の図4に示されるセパレータ20cを製造する場合、セパレータ基板22の表面に
20 予め突起24g、24g…が形成されているセパレータ基体の各突起24g、24g…の表面、特に電極との接触面に電気メッキによりSn又はSn系合金材料による被覆層25、25…を形成するものである。

「 この図4の例であれば、セパレータ基板22と突起24g、24g…
25 とは同一材料の一体成形品（例えば、ステンレスやAlの鋳鍛造板）であってもよいし、セパレータ基板22はステンレス板で、突起24g、

24 g…はCuやAl材料により特に形成したものであってもよい。そして突起24 g、24 g…の表面に被覆層25、25…を形成するものである。

5 この場合に、例えば、セパレータ基板の突起表面にSn-Bi合金の被覆層を形成しようとするれば、Sn-Bi合金を溶融メッキ、電気メッキ等により形成すればよい。ただし、電気メッキの場合、メッキ層を再溶融（リフロー）して、多孔質な層を緻密化しなければならない。なぜなら、多孔質なままでは、電池稼働中に水蒸気の浸透により下地の酸化
10 が促進され、接触抵抗が増大するためである。また、SnメッキとBiメッキを順に行い、その後再溶融して、緻密化と合理化を同時に行ってもよい。この時、SnメッキとBiメッキの順番は問題にならない。

また、図5に示されるセパレータ20dを製造しようとするれば、セパ
15 レータ基板の電極表面に形成される突起15、15…との接触部分に被覆層25a、25a…を形成する場合もメッキ処理を採用することができる。

この場合には、セパレータ基板の電極との接触部分を除いてマスキ
20 グし、これを前述したと同様に電気メッキ浴に浸漬し、電気メッキを行うことにより、図5に示されるように、セパレータ基板の表面に電気メッキにより被覆層25a、25a…が形成されたセパレータが得られるものである。

25 以下に各種の実験を行なったのでこれらについて説明する。
(実施例1)

純Sn板、及びNiコーティングされたステンレス鋼に各種の方法でSn層を形成した薄板を水蒸気雰囲気中に暴露することにより薄板の表面を酸化させ、接触抵抗の経時変化を調べた。試料は、純Sn板の他、ステンレス鋼製の薄板を溶融Sn中に浸漬してSnメッキを施したもの
5 (以下、「溶融Snメッキ」という)、ステンレス鋼製の薄板に1.5 μm の電気Snメッキをした後にリフロー処理したもの(以下、「Snメッキリフロー」という)、電気メッキによりステンレス鋼製の薄板に厚さ1.5 μm 及び0.5 μm のSnメッキを施したもの(以下、それぞれ「Sn(1.5 μm)メッキ」及び「Sn(0.5 μm)メッキ」
10 という)、及びステンレス鋼製の薄板に厚さ10 μm のSnをクラッドしたもの(以下、「Sn(10 μm)クラッド」という)を用いた。

これらの薄板を温度60℃、湿度100%の水蒸気雰囲気中に暴露し、接触抵抗の経時変化を測定した。接触抵抗の測定は、図13に示す装置
15 を用い、以下の手順により行った。すなわち、20mm×20mmの断面積を有する2枚のカーボクロス50、50を2枚の試料52、52で挟み、さらにこれを片面に銀ペースト54を塗布した2つのCuブロック56、56で上下から挟んだ。

20 そして、Cuブロック56、56に約11kg/cm²の負荷をかけた状態で電圧を印加し、カーボクロス50、50と試料52、52との間の接触抵抗を測定した。なお、接触抵抗の測定は、各試料とも、水蒸気暴露試験前、24時間暴露後、及び96時間暴露後の3種類について
25 行った。

(比較例1)

試料として、ステンレス鋼製の薄板に厚さ $2\mu\text{m}$ の Ni メッキを施したもの（以下、これを「Ni ($2\mu\text{m}$) メッキ」という）、及びセパレータ材料として一般に用いられる緻密カーボングラファイト板（以下、単に「カーボン板」という）を用いた以外は、実施例 1 と同様の手順に従い、カーボクロスと試料との間の接触抵抗を測定した。

実施例 1 及び比較例 1 で測定された接触抵抗の値を図 14 に示す。カーボン板の場合、水蒸気暴露試験前の接触抵抗は $20\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であるのに対し、 60°C の水蒸気に 96 時間暴露した後の接触抵抗は $16\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であり、酸化水蒸気雰囲気下でも安定した低接触抵抗を維持していることがわかる。

一方、Ni ($2\mu\text{m}$) メッキは、試験前の接触抵抗は $20\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であり、カーボン板と同一であったが、水蒸気に 96 時間暴露した後の接触抵抗は $45\text{m}\Omega\text{cm}^2$ まで増加した。これは、Ni 表面に酸化膜が生成し、接触抵抗を増大させているためと考えられる。

これに対し、溶融 Sn メッキは、水蒸気暴露試験前の接触抵抗は $10\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 、96 時間暴露後の接触抵抗も $15\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下であり、カーボン板よりも低い接触抵抗を示した。Sn ($10\mu\text{m}$) クラッド及び純 Sn 板は、溶融 Sn メッキよりも接触抵抗は若干増加したが、96 時間暴露後の接触抵抗は $20\sim 24\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であり、カーボン板と同等であった。

一方、Sn ($1.5\mu\text{m}$) メッキ及び Sn ($0.5\mu\text{m}$) メッキは、試験前の接触抵抗は $15\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 前後の低い値を示した。しかし、96

時間暴露試験後は、Sn ($1.5 \mu\text{m}$) メッキの接触抵抗は $35 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ に増加し、Sn ($0.5 \mu\text{m}$) メッキの接触抵抗は、 $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ を超えた。これに対し、電気メッキ法により形成された Sn 層をリフロー処理した Sn メッキリフローの場合、96 時間暴露試験後も熔融 Sn メッキと同等の低接触抵抗を示した。

これは、電気メッキ法により形成された Sn メッキ層が多孔質であるために、Sn 層が薄くなるほど、水蒸気が Sn メッキ層とステンレス鋼の界面に浸透しやすくなり、界面近傍のステンレス鋼が酸化したためである。

以上の結果から、Sn は、水蒸気雰囲気中に長時間暴露してもほとんど接触抵抗に変化がなく、セパレータ材料として従来用いられているカーボン板と同等以上の低接触抵抗を示し、セパレータの基板表面に形成する突起の材質として好適であることがわかった。

(実施例 2)

試料として、ステンレス鋼製の薄板に熔融メッキ法により Sn-3% Bi 合金を形成したもの（以下、これを「Sn-3% Bi」という）、及びステンレス鋼製の薄板に熔融メッキ法により Sn-10% Bi 合金を形成したもの（以下、これを単に「Sn-10% Bi」という）を用いた以外は、実施例 1 と同様の手順に従い、カーボクロスと試料との接触抵抗を測定した。

また、 60°C で 96 時間、水蒸気に暴露した後の上記各試料を、さらに 100°C 、湿度 100% の水蒸気雰囲気中に 96 時間保持した後、カー

ボンクロスとの接触抵抗を測定した。結果を図15に示す。なお、比較のため、図15には、実施例1及び比較例1で測定された純Sn板及びカーボン板の接触抵抗の値も併せて示した。

5 図15に示すように、ステンレス鋼にSn-Bi合金を被覆した場合、水蒸気暴露試験前の接触抵抗は、純Sn板と同様、カーボン板よりも低い値を示した。また、100℃で96時間暴露後は、純Sn板の接触抵抗は $24\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ であるのに対し、Sn-3%Biの場合は $17\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ 、さらにSn-10%Biの場合は $13\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ まで低下した。

10

以上の結果から、Sn-Bi合金は、酸化水蒸気雰囲気下において、Snよりも高い安定性を示し、Bi含有量が増加するほど、カーボンクロスとの接触抵抗が小さくなることがわかった。

15 Sn-Bi合金の硬度は、図16に示すように、Bi含有量が10%のところで最大となる。固体高分子型燃料電池用セパレータへの応用を考えた場合、電池の作動温度は100℃前後である。しかもセパレータは、単電池セルと重ね合わせて所定の力で締め付けられるため、セパレータに設けられる突起には、ある程度の剛性が必要である。従って、上
20 述の点を考慮すると、Sn-Bi合金を用いてセパレータ表面の突起を形成する場合には、Bi含有量は3~20%の範囲が好適であるように思われる。

(比較例2)

25 試料として、表面にメッキ層を形成していないSUS316L(JIS)及びSUS304(JIS)を用いた以外は、実施例1と同様の手

順に従い、カーボクロスと試料との接触抵抗を測定した。結果を図 17 に示す。なお、比較のため、図 17 には、実施例 1 で測定された純 Sn 板及びカーボン板の接触抵抗、並びに実施例 2 で測定された Sn-10%Bi 合金の接触抵抗の値を併せて示した。

5

図 17 より、SUS 316L 又は SUS 304 単独では、水蒸気暴露試験前の接触抵抗は数十 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であり、純 Sn 板あるいは Sn-10%Bi よりも高いことがわかる。また、60℃の酸化水蒸気雰囲気中に 96 時間暴露した場合には、接触抵抗が数百 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ まで増加していることがわかる。これは、酸化水蒸気雰囲気中に暴露することにより、SUS 316L 又は SUS 304 の表面に電気伝導率の低い酸化被膜が形成されたためである。

10

(実施例 3)

15

基板として Ni メッキを施したステンレス鋼を、また、突起の材料として Sn-10%Bi 合金を用い、上述した第 1 の製造方法を用いて、燃料電池用セパレータを作製した。得られた燃料電池用セパレータを用いて実際に固体高分子型燃料電池を試作し、燃料電池の特性を評価した。アノード条件は、「 H_2 : 2 atm、流量 $38\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 、 $0.5\text{L}/\text{min}$ 、加湿器温度 85°C 」とし、カソード条件は、「空気: 2 atm、流量 $77\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 、加湿器温度 70°C 」とし、セル温度は 80°C とした。また、この燃料電池における電解質膜の厚さは、 $100\mu\text{m}$ である。結果を図 18 に示す。なお、図 18 には、セパレータ材料として緻密カーボングラファイトを用いた燃料電池の特性も併せて示してある。

20

25

図18より、Sn-10%Bi合金からなる突起をステンレス鋼製の基板上に形成した燃料電池用セパレータを用いて燃料電池を構成した場合、緻密カーボングラファイト製のセパレータを用いた燃料電池と同等以上の特性が得られ、Sn-10%Bi合金の集電性能が極めて高いことがわかる。

次に、図19～図23は、Sn-10%Bi合金にAgを0.5重量%添加したもの(Sn-10Bi-0.5Ag)、1.0重量%添加したもの(Sn-10Bi-1Ag)、及び2.0重量%添加したもの(Sn-10Bi-2Ag)の3種類の材料についての試験結果を示したものである。

初めに図19は、電池の作動温度範囲である80℃および100℃における各材料のビッカース硬さHvを測定した結果を示している。供試材料としては、上記した3種類の本実施例品(Sn-10Bi-0.5Ag、Sn-10Bi-1Ag、Sn-10Bi-2Ag)のほかに、比較品として、純Sn板、Al板(A3003材)、およびSn-10%Bi合金(Agは添加せず)を採用した。

その結果、3種類の本実施例品はいずれも、Agを添加していないSn-10%Bi合金に較べて電池の作動温度範囲である80℃および100℃のいずれの場合においてもビッカース硬さHvの値が高くなっていることがわかる。このことより、Sn-10%Bi合金にAgを添加した材料を燃料電池のセパレータの突起に適用することは、材料としてのさらに高い剛性(クリープ強度)が得られることを示している。尚、Sn-10%Bi合金でのAgの添加量を0.5重量%、1重量%、及

び2重量%と変えたことによるビッカース硬さHvの違いにそれ程差異は認められないが、Ag添加量が0.5重量%あるいは1重量%程度の少量でもその効果が十分に認められることがわかる。

次に図20は、燃料電池の作動温度範囲である80℃に保持した時の高温クリープ特性を調べた結果を示したものである。データは、Sn-10%Bi合金(Ag添加せず)と、Sn-10%Bi合金にAgを1重量%添加したもの(Sn-10Bi-1Ag)との比較において示した。80℃の温度で供試試料に加圧拘束した初期応力としては、80 kgf/cm²、60 kgf/cm²、40 kgf/cm²、および20 kgf/cm²の4段階とした。横軸に応力を付加してからの時間(h)を採り、縦軸に応力変化(クリープ強度)を示している。

その結果、初期加圧応力が20 kgf/cm²ではいずれの供試試料ともクリープ強度がほとんど低下しないが、40 kgf/cm²、60 kgf/cm²、および80 kgf/cm²と初期加圧応力を上げていくと、Sn-10%Bi合金(Ag添加せず)の方がクリープ強度の低下が徐々に大きくなり、Sn-10Bi-1Ag合金(Ag添加品)のクリープ強度の低下は小さく、それだけ高温クリープ特性に優れていることが確認された。

次に図21は、本実施例品であるSn-10Bi-0.5Ag合金、Sn-10Bi-1Ag合金、及びSn-10Bi-2Ag合金の3種類について、Sn-10%Bi合金(Ag添加せず)及びカーボン板(緻密カーボングラファイト板)との比較において水蒸気暴露試験後の接触抵抗(mΩcm²)の値を示したものである。接触抵抗の測定は、図

1 3に示した装置を用い、各試料とも水蒸気暴露試験前と、60℃の水蒸気に24時間暴露後、および60℃の水蒸気に96時間暴露後のそれぞれについて行なった。

5 その結果、3種類の本実施例品（Ag添加品）はいずれも、水蒸気暴露試験前、60℃水蒸気に24時間暴露後、及び60℃水蒸気に96時間暴露後のいずれの段階においてもAgを添加していないSn-Bi合金板に較べて接触抵抗の値が低いことがわかる。このことから、セパレータと電極面との間の接触抵抗の減少には、突起部分の合金材料として
10 Sn-Bi合金にAgを添加したものを用いても問題がないことがわかる。

 そして図22は、本実施例品（Ag添加品）とSn-10%B i合金（Ag添加なし）との比較において、暴露試験温度100℃、接触圧力
15 10kgf/cm²におけるセパレータと電極面との間の接触抵抗の値の時間的变化を調べたものである。本実施例品は、Sn-10Bi-0.5Ag合金とSn-10Bi-1Ag合金の2種類を示し、比較品にはSn-10%B i合金（Ag添加なし）のほかにカーボングラファイト板も示した。

20 この結果、本実施例品のSn-10Bi-0.5Ag合金とSn-10Bi-1Ag合金はいずれも、カーボングラファイト板やSn-10%B i合金に較べて接触抵抗の値が低いことを示した。このことは、セパレータの突起部分にAgを添加したSn-B i合金材料を用いること
25 により、さらに高い電池特性が期待されることを意味するものである。

そして次の図23は、燃料電池の特性比較試験を行った結果を示している。供試試料は、Niメッキステンレス鋼によるセパレータ基板の表面に、突起材料としてSn-10%Bi合金(Ag添加なし)を用いたものと、Agを1重量%添加したSn-10Bi-1Ag合金を用いたものとを比較して示した。アノード条件やカソード条件、及びセル温度は図18に示した実験の場合と同じとした。但し、この図23の試験では、電解質膜の厚さが30 μ m(図18の実験では、100 μ m)である点のみが異なる。

いずれにしてもセパレータの突起材料にSn-10%Bi合金(Ag添加なし)を用いたものと、Sn-10Bi-Ag添加合金を用いたものとは、燃料電池の特性に何ら遜色がないことが確認された。そして図18のデータと比較考量すれば、本実施例のSn-10Bi-Ag添加合金を用いたものは、緻密カーボングラファイト製のセパレータを用いた燃料電池よりも集電性能が高く、燃料電池としての特性に優れていると言える。

(実施例4)

基板として、大きさ50mm \times 50mm、厚さ0.3mmのAl-Mn合金板(材質:JIS A3003)を用い、プレス成形法により、中央の36.5mm \times 36.5mmの部分に、大きさ1.0mm \times 1.0mm、高さ0.5mmの突起をピッチ2mmで多数有する模擬セパレータを作製した。次いで表面へのSn合金被覆処理を行った。まず下地メッキ処理として、上記プレスAl板に厚さ5 μ mの無電解Ni-Pメッキ(市販浴)を施した後、連続して厚さ0.5 μ mの電気メッキ(市販浴)を施した。この中の1枚目は、Sn-10%Bi合金を260 $^{\circ}$ Cで

溶解、保持した浴へ浸漬した後、引き上げ空冷し、厚さ $50\mu\text{m}$ のSn-10%B i 溶解メッキ層を有する本発明のセパレータとした。2枚目は、Sn-B i 合金電気メッキ浴（市販品）を用い、Sn-10%B i 組成となる条件で厚さ $10\mu\text{m}$ の電気メッキを施した。3枚目は、2枚目と同一の電気Sn-B i メッキを施した後、 260°C に加熱、保持したオイル（水溶性の高沸点オイル）に浸漬してSn-B i 合金メッキ層を再溶解した後、引き上げてオイルを除去して本発明のセパレータとした。4枚目は、下地メッキとしての無電解Ni-Pメッキの後、厚さ $10\mu\text{m}$ の電気Snメッキ（市販浴）を施し、さらに厚さ $0.8\mu\text{m}$ の電気B i メッキ（硝酸B i 試薬から調整）を施した。その後、上記3枚目と同一の再溶解処理を行い、Sn-10%B i 合金被覆層を有する本発明のセパレータとした。比較例として、上記Al板に突起をプレス成形したままのもの、及びこれに上記無電解Ni-Pメッキのみを施したものを用意した。これらの資料について、実施例1と同様の手順に従い、 60°C の水蒸気雰囲気中で暴露試験を行い、カーボンクロスとの接触抵抗を測定した。

その結果を図25に示す。溶解メッキしたものの接触抵抗は、実施例2で示したステンレスにSn-10%B i 合金を溶解メッキしたものとほぼ同じであった。一方、電気メッキしたものの接触抵抗は、長時間の暴露試験によって接触抵抗は2倍以上になった。しかし、再溶解（リフロー）処理によってメッキ層を緻密化することにより、溶解メッキと同じになった。また、SnとB i を別々にメッキし、再溶解処理によって緻密化すると同時に合金化したものもほぼ同じになった。比較例で示したAl板のみやNi-Pメッキしたものは、長時間の暴露試験によって著しく接触抵抗が増加した。

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しないで種々の改変が可能である。例えば、上記実施の形態では、平板状の基板に孤立した複数の突起を設けた構成としているが、孤立した突起に代えて連なった突起を基板上に形成してもよい。

また、上記実施の形態では、平板状の基板表面に Sn 又は Sn 合金からなる突起を形成している。しかし、プレス成形等の手段により平板状の薄板の表裏面に凹凸を形成し、その凸部全体を Sn 又は Sn 合金で厚く肉盛りして突起としてもよく、これにより上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

さらに上記実施例では、Sn 合金の例として Sn-Bi 合金を挙げたが、これに限定されるものではない。耐食性、耐熱性がある電極面での接触抵抗の経時変化が少ない材料として既述したように、Sn-Ni 合金、Sn-Fi 合金、Sn-Ti 合金、Sn-Ag 合金、Sn-Sb 合金、Sn-In 合金、Sn-Zn 合金等が挙げられる。そのほか、Sn-Bi 合金でも高温クリープ特性を高めるために Ag を添加した実施例のみを挙げたが、やはり既述したように、Sn マトリックス中で金属間化合物を形成してクリープ特性を向上させるものであれば、Ag に代えて、あるいは Ag と併用して、Cu、Al、Sb 等を添加することも可能である。さらにこれらと併用して、耐食性を向上させる In 等を添加することも可能である。

本発明に係る燃料電池用セパレータによれば、セパレータ基板の燃料

極あるいは空気極との対向面に接触集電およびガス流路形成のために形成される接触部が、Sn又はSn合金材料により形成されているので、酸化水蒸気雰囲気下で長期間使用しても、低接触抵抗を維持することができるという効果がある。

5

特にその接触部をSn-Bi合金により形成することにより、酸化水蒸気雰囲気下における経時変化がさらに小さくなり、長期間、低接触抵抗を維持することができるという効果がある。そしてその場合にSn-Bi合金にAgを添加したものでは、燃料電池の作動温度が80℃を越えるような高温でも高いクリープ強度を維持することができ、接触圧力が高い状態で良好な電池性能が持続的に発揮される。またガスシール部のシール圧力も高い状態に保持され、ガス漏れ等のトラブルも回避されるので電池使用上の安全性も担保されるものである。

10

15

さらに、本発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法によれば、セパレータ基板の表面に溶融したSn又はSn合金材料の金型成形により接触集電およびガス流路形成のための接触部を複数個同時に、しかも簡便に形成することができ、また、機械加工や金型プレスに比較して、燃料電池用セパレータを低コストで生産でき、しかも大量生産も可能になるという効果がある。

20

25

さらに、上記の製造方法により、接触部そのものをSn又はSn合金で形成することにより、従来の金属薄板をプレス成形することにより得られるセパレータと異なり、反応ガスの漏出の危険性が少ないという効果がある。

請求の範囲

1. 固体高分子電解質の片面に形成される燃料極、あるいは反対面に形成される空気極と対向して設けられる燃料電池用セパレータであって、セパレータ基板のこれら電極との対向面に接触集電およびガス流路形成のために設けられる接触部が、S n又はS n合金材料からなる燃料電池用セパレータ。
2. 前記接触部のS n合金材料が、S nにN i, F e, T i, B i, I n, A g, S b及びZ nからなる群から選択される少なくとも1種の元素を添加したものである請求項1に記載の燃料電池用セパレータ。
3. 前記S n合金材料において、B iの含有量が、3～20重量%である請求項2に記載の燃料電池用セパレータ。
4. 前記S n合金材料において、B iの含有量が、3～20重量%、A gの含有量が0.5～5重量%である請求項2に記載の燃料電池用セパレータ。
5. 前記接触部は、前記セパレータ基板の表面に形成された突起か、連なった突起が形成されたもの（バンク）のいずれかである請求項1に記載の燃料電池用セパレータ。
6. 前記突起が円柱状、角柱状、円錐台形状、半球状、リブ状のいずれかである請求項5に記載の燃料電池用セパレータ。

7. 前記接触の上面形状が膨出状又は平坦である請求項 5 に記載の燃料電池用セパレータ。
8. 前記突起の径寸法又は 1 辺の長さが、1 mm～2 mm の範囲にあり、かつ各突起間の間隔が、0.5 mm～1.5 mm の範囲にある請求項 6 に記載の燃料電池用セパレータ。
9. 前記突起の接触面積率（各突起の電極との接触面積の和／セパレータ基板の平面積）が、25%～50% の範囲にある請求項 6 に記載の燃料電池用セパレータ。
10. 前記突起の高さは、0.2 mm～1.0 mm の範囲にある請求項 9 に記載の燃料電池用セパレータ。
11. 前記突起は、該セパレータ基板の表面の縦及び／又は横方向に千鳥状に配列されている請求項 6 に記載の燃料電池用セパレータ。
12. 前記接触部は、前記突起が前記 Sn 又は Sn 合金材料により形成されるか、その突起の電極との接触面が前記 Sn 又は Sn 合金材料により被覆されているかのいずれかである請求項 1 に記載の燃料電池用セパレータ。
13. 電極側にガス通路形成のための突起又は溝が形成され、前記セパレータ基板は平板状であって、そのセパレータ基板の電極との接触面が前記 Sn 又は Sn 合金材料により被覆されている請求項 1 に記載の燃料電池用セパレータ。

14. 前記セパレータ基板は、導電性及び耐食性を有する材料である請求項1に記載の燃料電池用セパレータ。

5 15. 前記セパレータ基板は、ステンレス鋼、チタン、銅、アルミニウム、又はこれらの合金から選ばれた材料である請求項1に記載の燃料電池用セパレータ。

10 16. 固体高分子電解質の片面に形成される燃料極、あるいは反対面に形成される空気極と対向して設けられる燃料電池用セパレータの製造方法であって、セパレータ基板のこれら電極との対向面に接触集電及びガス流路形成のために設けられる接触部をSn又はSn系合金材料から金型成形により形成する燃料電池用セパレータの製造方法。

15 17. 前記セパレータ基板の表面に熔融Sn又はSn合金層を形成し、この熔融Sn又はSn合金層の上からガス流路形成のためのキャビティを有する金型を押圧し、これによりセパレータ基板の表面に前記接触部を形成する請求項16に記載される燃料電池用セパレータの製造方法。

20 18. 前記セパレータ基板の表面に固形のSn又はSn合金層を形成し、この固形Sn又はSn合金層の上からガス流路形成のためのキャビティを有する予め加熱された金型を押圧し、その加熱金型の熱により前記固形Sn又はSn合金層を熔融させ、セパレータ基板の表面に前記接触部を形成する請求項16に記載される燃料電池用セパレータの製造方法。

25 19. 金型のガス流路形成のためのキャビティ内に熔融Sn又はSn合

金を流し込み、この金型のキャビティ面にセパレータ基板を押圧し、これによりセパレータ基板の表面に前記接触部を形成する請求項 16 に記載される燃料電池用セパレータの製造方法。

5 20. 金型のガス流路形成のためのキャビティ面にセパレータ基板を押し当て、そのキャビティ内に溶融 Sn 又は Sn 合金を流し込み、これによりセパレータ基板の表面に前記接触部が形成されるようにしたことを特徴とする請求項 16 に記載される燃料電池用セパレータの製造方法。

10 21. 固体高分子電解質の片面に形成される燃料極、あるいは反対面に形成される空気極と対向して設けられる燃料電池用セパレータの製造方法であって、セパレータ基板のこれら電極との対向面に接触集電及びガス流路形成のために設けられる接触部の表面に Sn 又は Sn 系合金材料による被覆層を形成する燃料電池用セパレータの製造方法。

15 22. 前記被覆層が溶融メッキ又は電気メッキにより形成される請求項 21 に記載される燃料電池用セパレータの製造方法。

20 23. 前記電気メッキは、Sn-Bi 合金メッキか、又は Sn メッキと Bi メッキの二層メッキのいずれかであることを特徴とする請求項 22 に記載される燃料電池用セパレータの製造方法。

25 24. 前記メッキ処理の後、メッキ表面を再溶融する請求項 22 に記載される燃料電池用セパレータの製造方法。

1 / 18

図 1

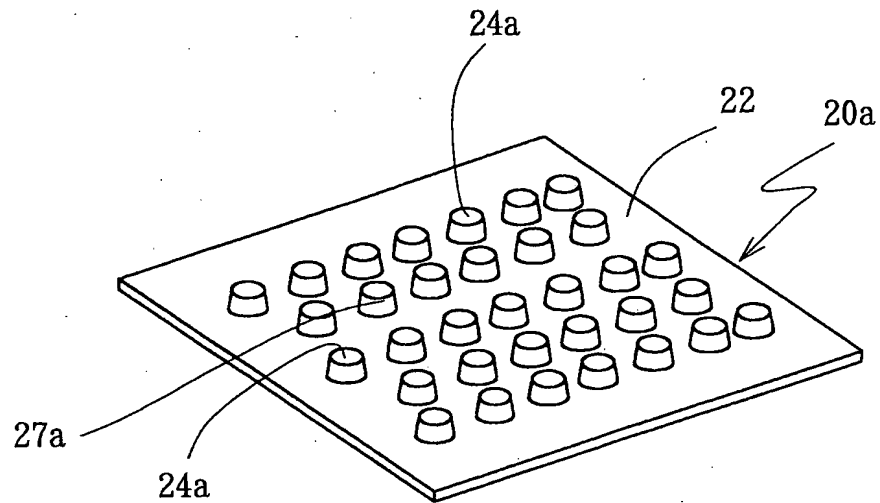


図 2

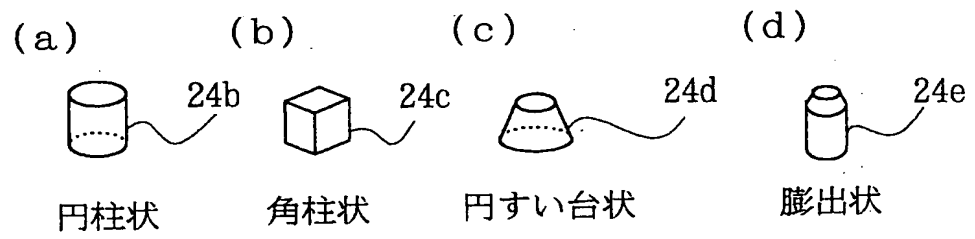
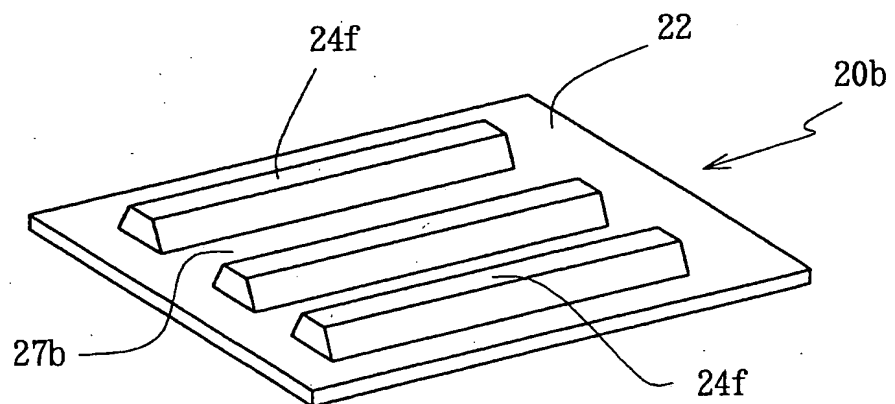


図 3



2 / 18

図 4

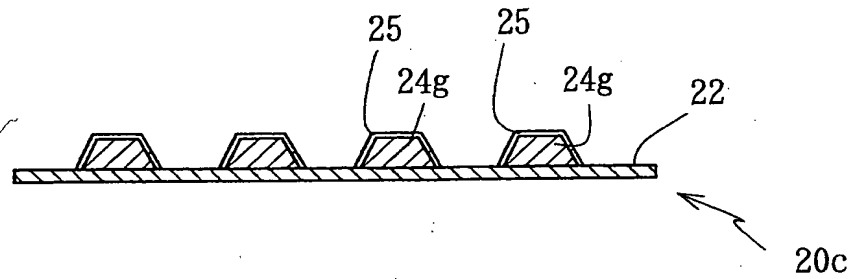
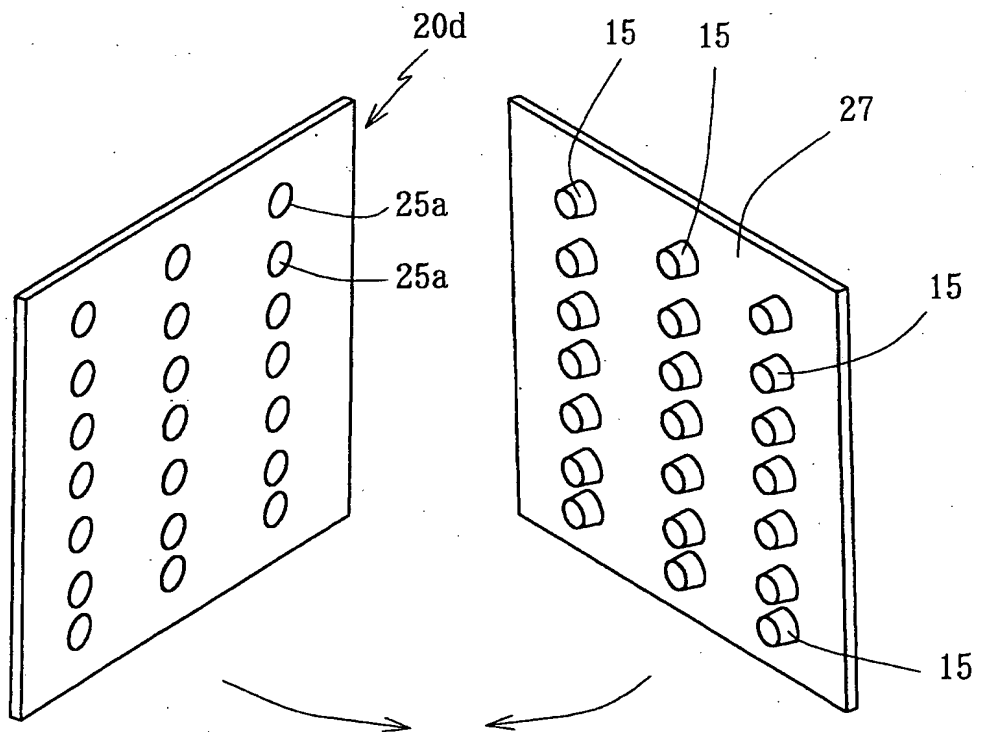
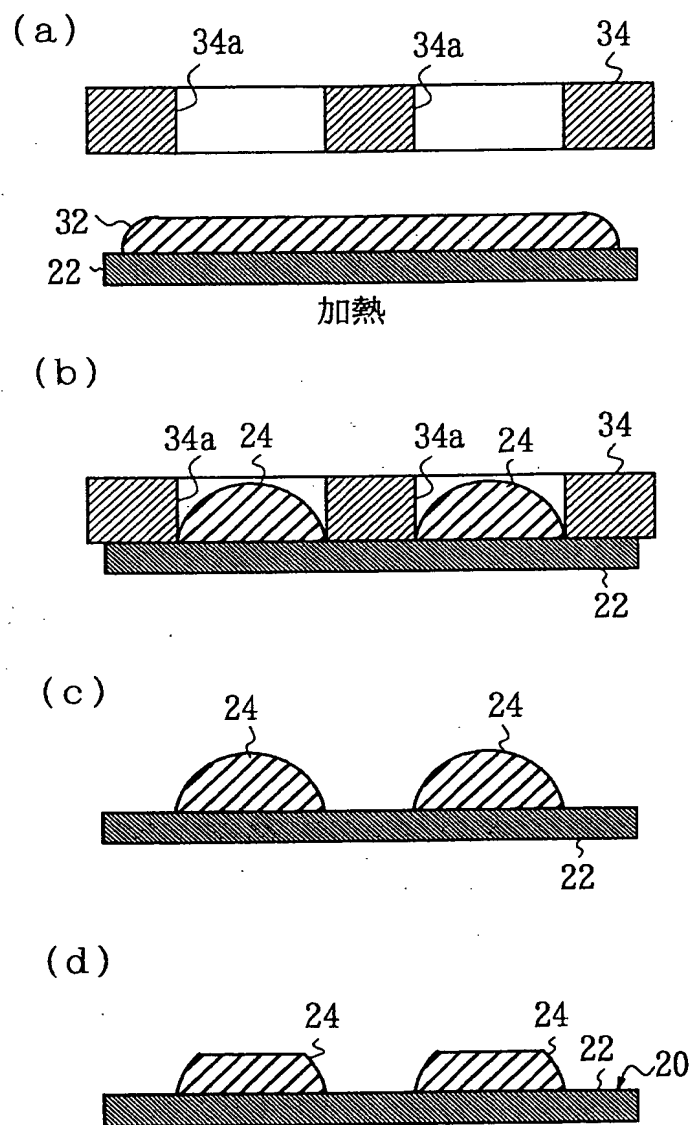


図 5



3 / 18

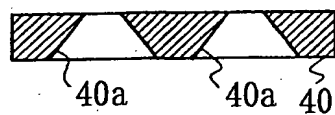
図 6



4 / 18

図 7

(a)



(b)

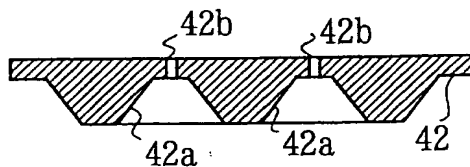
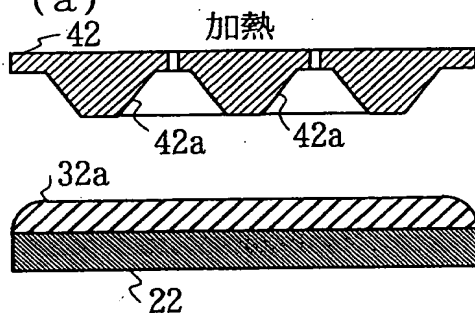


図 8

(a)



(b)

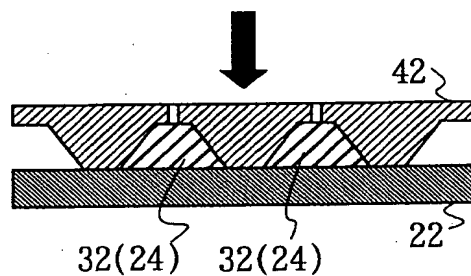
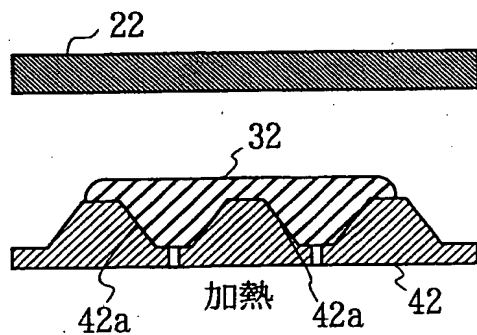
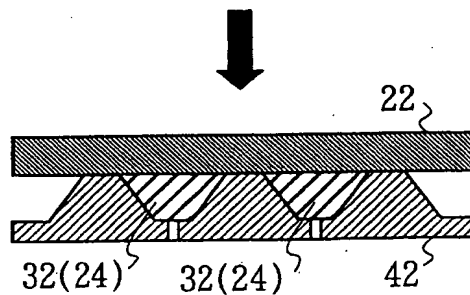


図 9

(a)



(b)



5 / 18

図 10

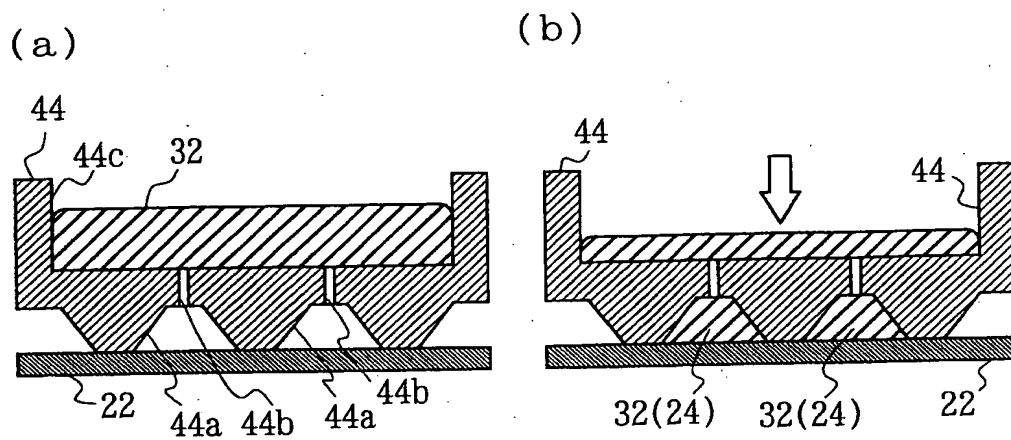
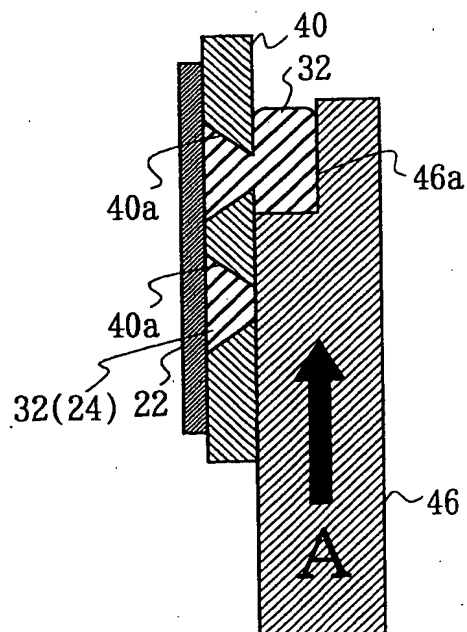


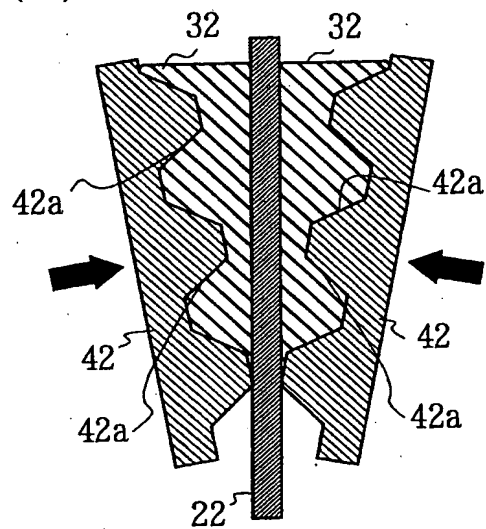
図 11



6/18

図 12

(a)



(b)

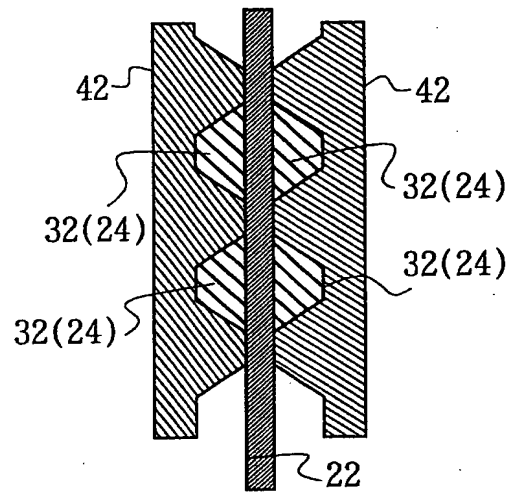
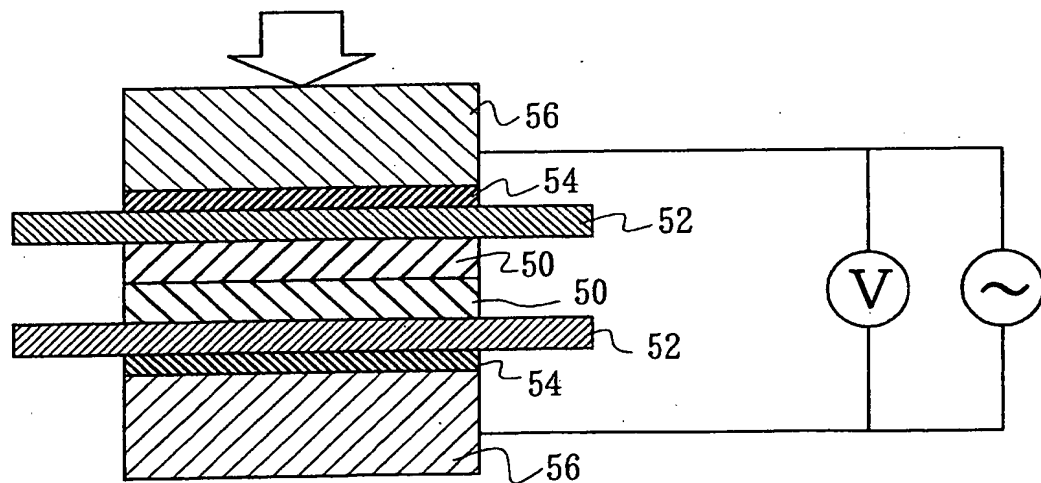
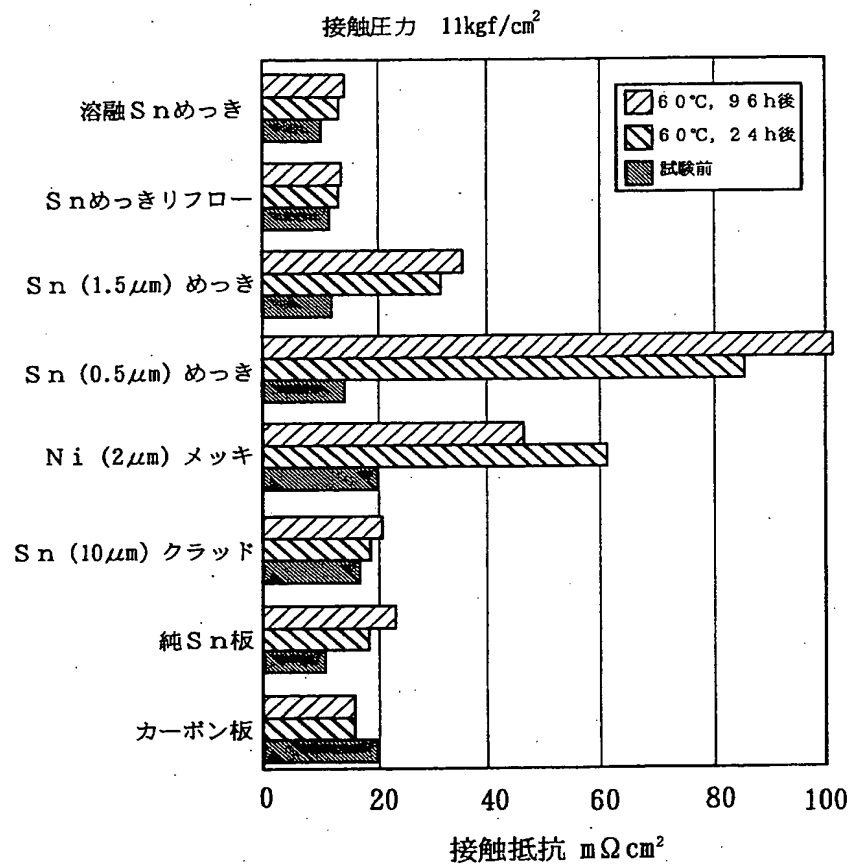


図 13



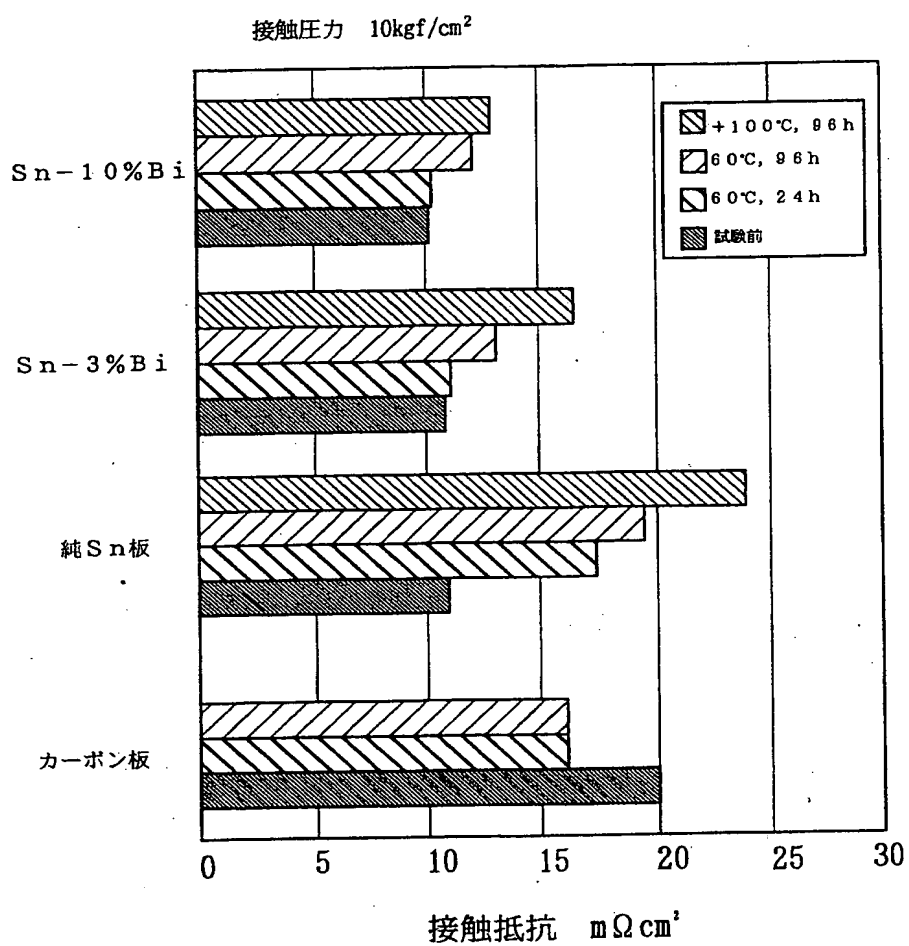
7/18

図14



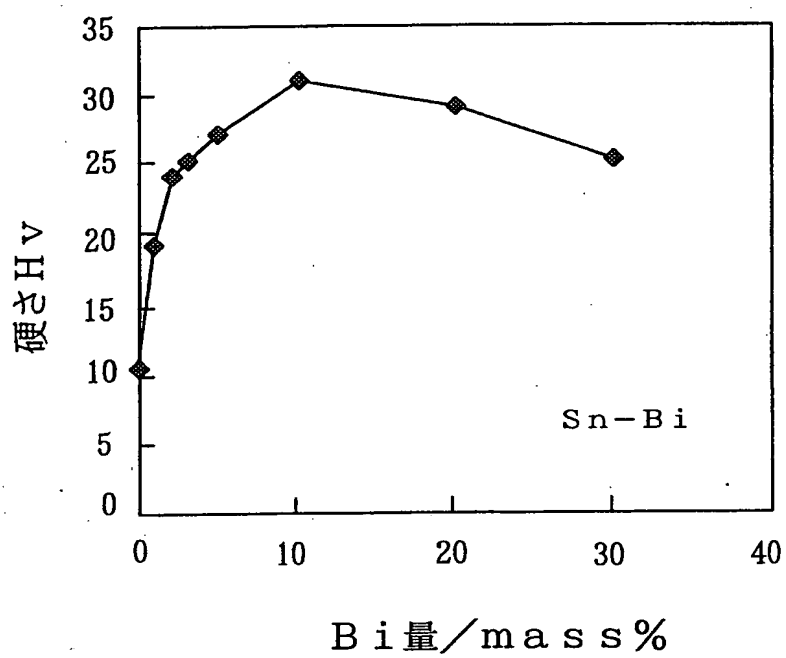
8/18

図 15



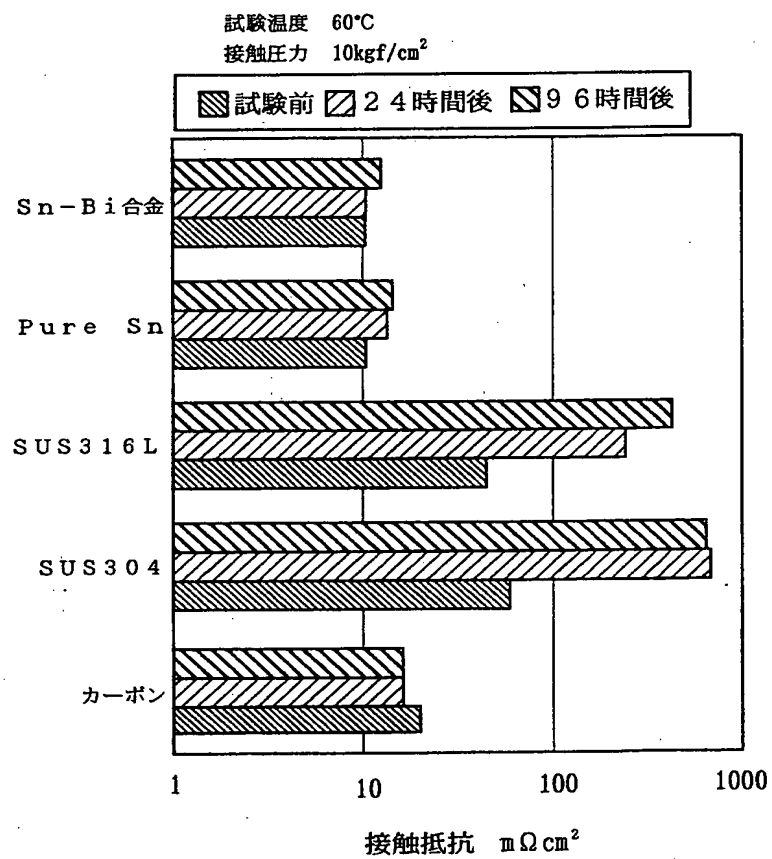
9/18

図 16



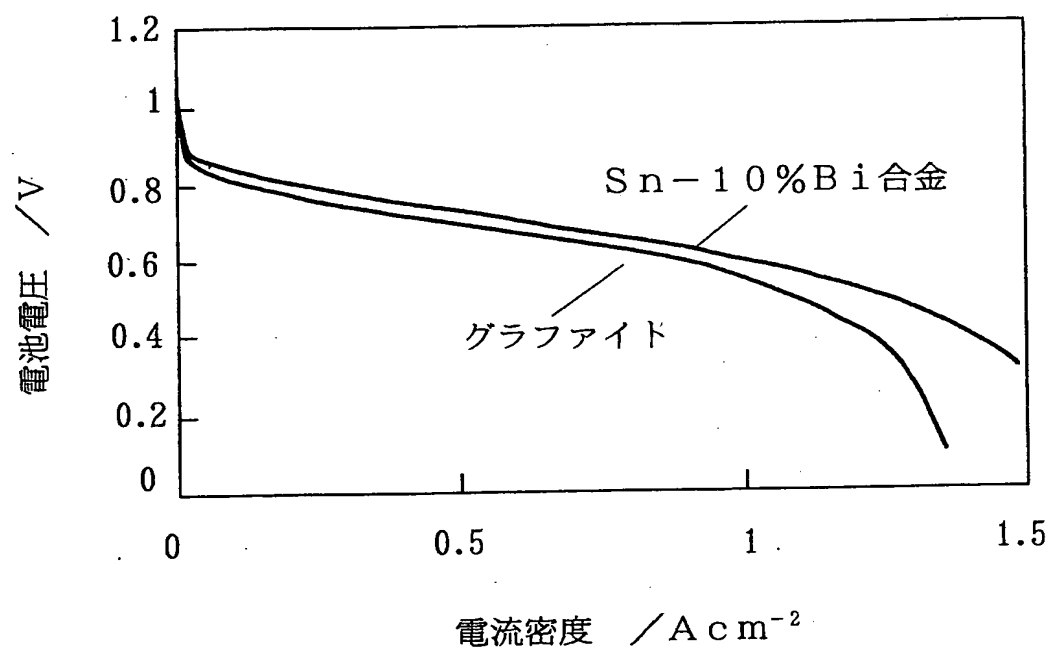
10/18

図 17



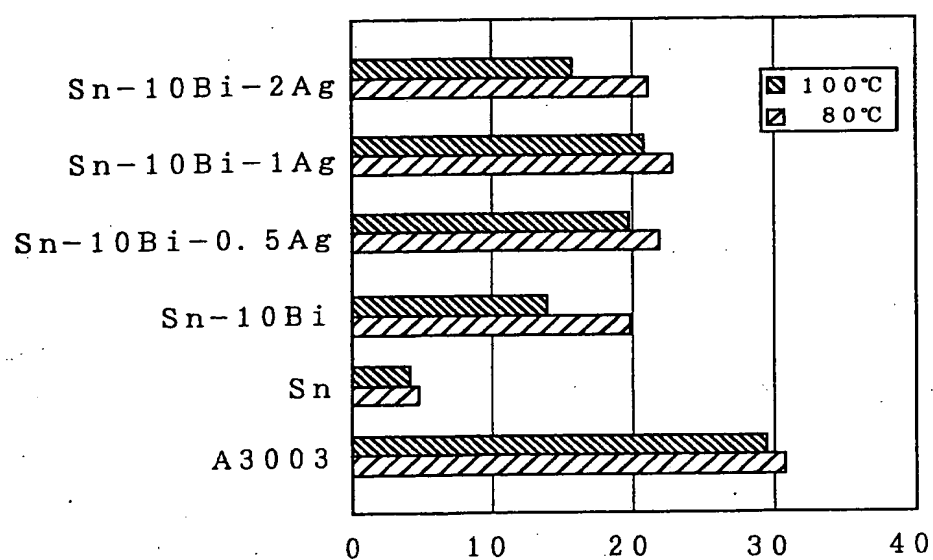
11/18

図 18



12/18

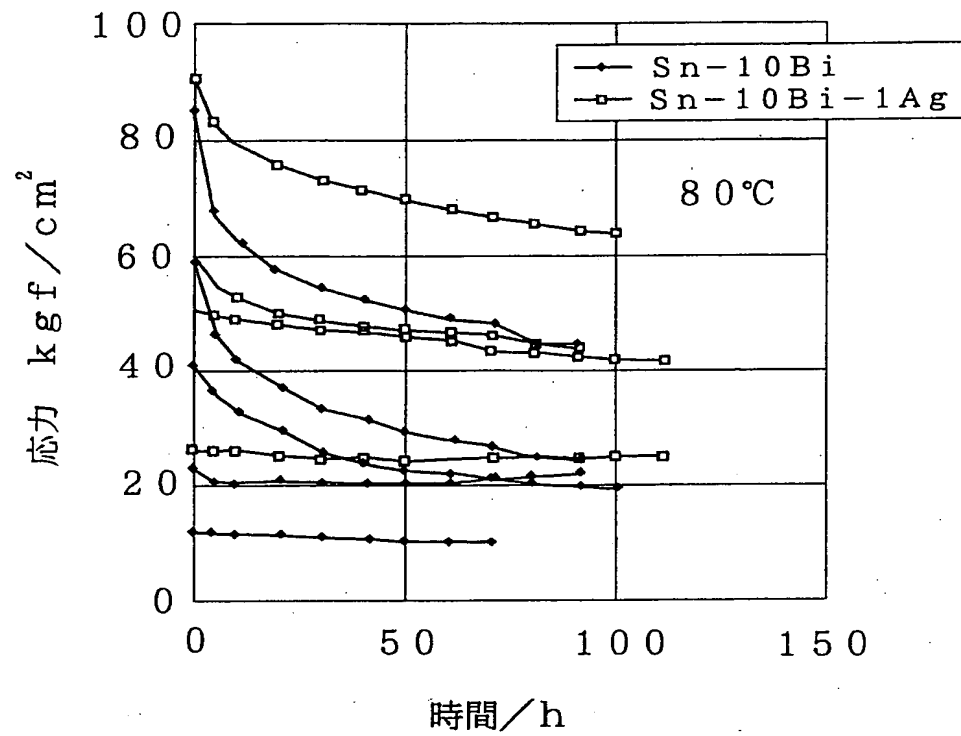
図 1.9



硬さHV100

13/18

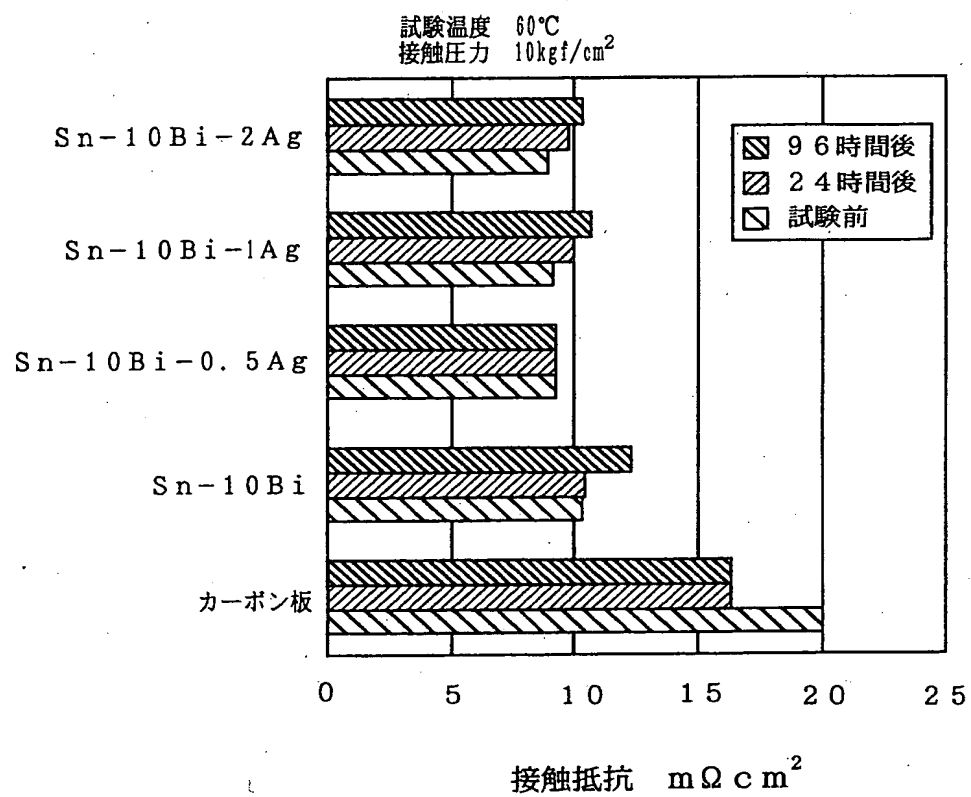
図20



80°C保持によるクリープ特性

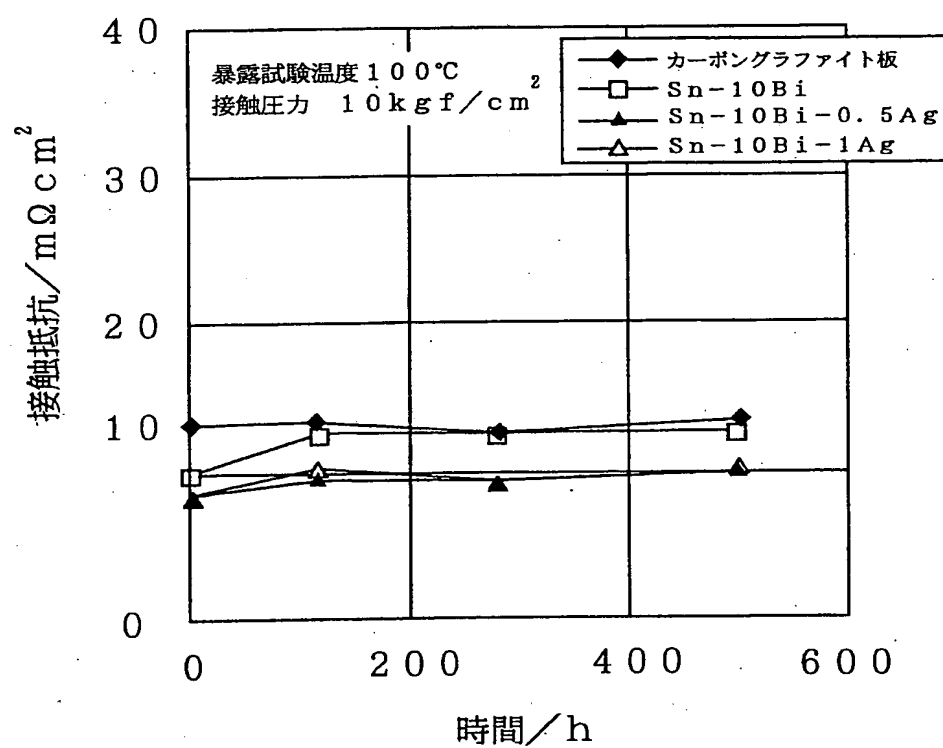
14/18

図 2 1



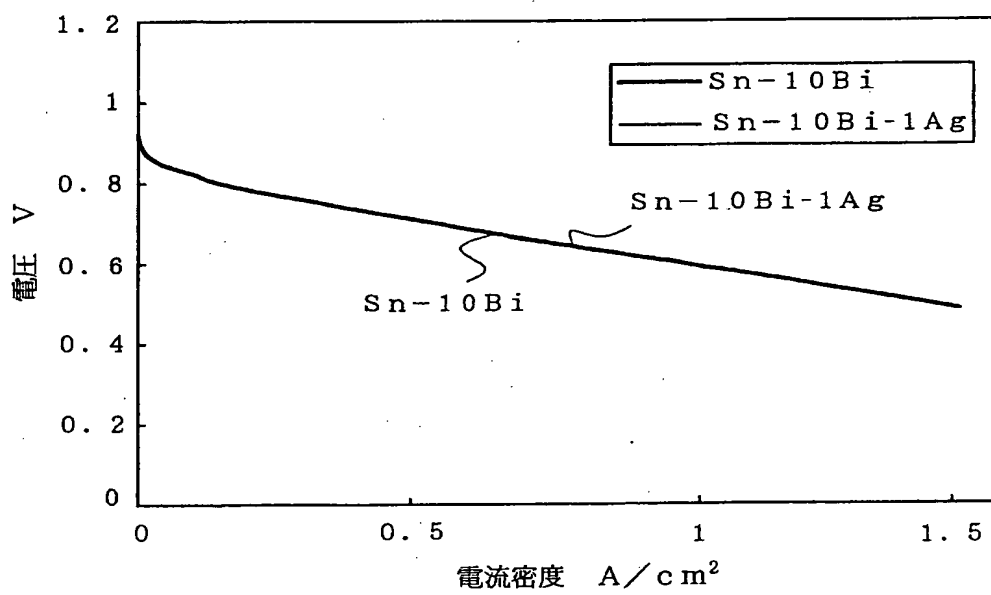
15/18

図 2 2



16/18

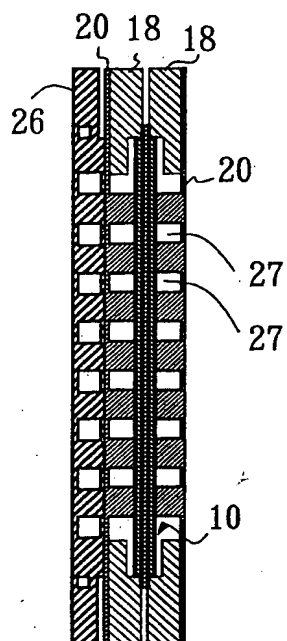
図 23



17/18

図 2 4

(a)



1

(b)

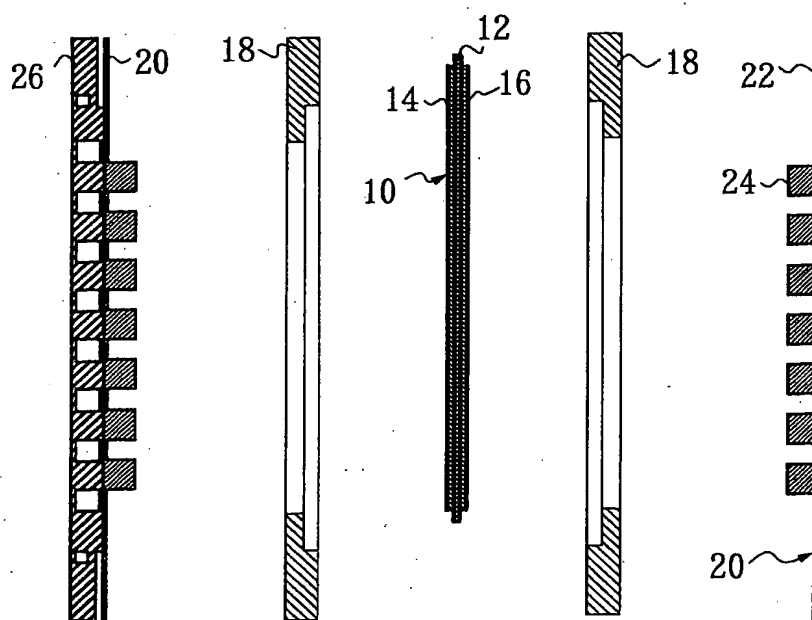
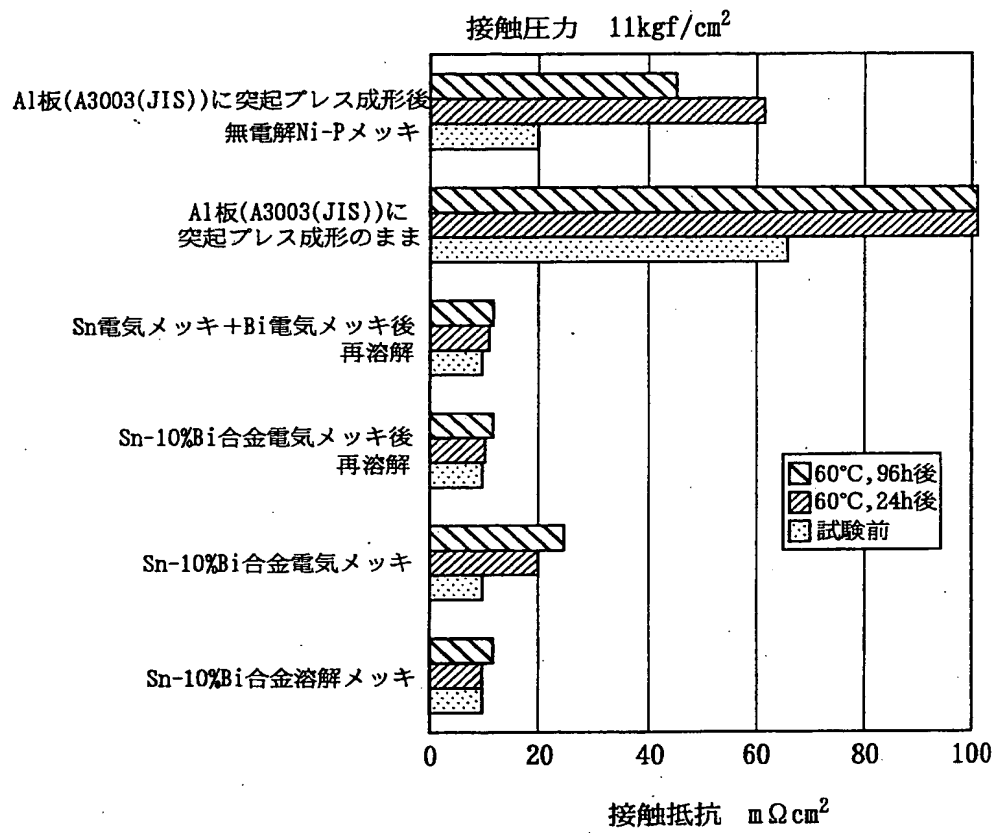


図 25



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01M8/00-8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ H01M8/00-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1960-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS (Nenryou Denchi, Suzu, Separeeta)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 11-126620, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 11 May, 1999 (11. 05. 99), Full text (Family: none)	1, 2, 5, 6, 7, 14, 12, 15-17, 21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
8 October, 1999 (08. 10. 99)

Date of mailing of the international search report
19 October, 1999 (19. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/03755

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ H01M8/00-8/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ H01M8/00-8/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1960-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JOIS (オンライン、オフライン)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP11-126620A (株式会社豊田中央研究所) 11.5月.1999(11.05.99), 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 7, 14, 12, 15-17, 21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.10.99	国際調査報告の発送日 19.10.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 康晴 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9275